

Würzburg, 1959

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Würzburg

Vorstand: Professor Dr. Dr. W. Neumann

EXPERIMENTELLE ERMITTLUNG VON GERUCHSSCHWELLEN
EINIGER WICHTIGER REIZGASE
(CHLOR, SCHWEFELDIOXYD, OZON, NITROSE)
UND ERSCHEINUNGEN BEI EINWIRKUNG GERINGER KONZENTRATIONEN
AUF DEN MENSCHEN

Inaugural - Dissertation

verfaßt und der
Hohen Medizinischen Fakultät
der
Julius - Maximilians - Universität Würzburg
zur
Erlangung der zahnmedizinischen Doktorwürde

vorgelegt von

Hermann Beck
aus Höchberg/Würzburg

LANE LIBRARY. STANFORD UNIVERSITY

Würzburg 1959

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Würzburg

Vorstand: Professor Dr. Dr. W. Neumann

EXPERIMENTELLE ERMITTLUNG VON GERUCHSSCHWELLEN
EINIGER WICHTIGER REIZGASE
(CHLOR, SCHWEFELDIOXYD, OZON, NITROSE)
UND ERSCHEINUNGEN BEI EINWIRKUNG GERINGER KONZENTRATIONEN
AUF DEN MENSCHEN

Inaugural - Dissertation

verfaßt und der
Hohen Medizinischen Fakultät
der
Julius - Maximilians - Universität Würzburg
zur
Erlangung der zahnmedizinischen Doktorwürde

vorgelegt von
Hermann Beck
aus Höchberg/Würzburg

Würzburg 1959

Referent: Privatdozent Dr. D. Henschler

Korreferent: Professor Dr. Dr. W. Neumann

Tag der Promotion: **23. 7. 59**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153517_0102

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	1
B. Problemstellung	3
C. Versuche mit Exposition Erwachsener in geringen Reizgaskonzentrationen	17
I. Methodik	17
1. Strömungsapparatur und Versuchskabine	17
2. Gase und Gasbereitung	19
a. Chlor	19
b. Schwefeldioxyd	19
c. Ozon	21
d. Nitrose Gase	21
3. Gasanalysen	21
a. Chlor	22
b. Schwefeldioxyd	22
c. Ozon	23
d. Nitrose Gase	24
4. Versuchsanordnung	24
II. Ergebnisse	26
1. Versuche mit Chlor	27
2. Versuche mit Schwefeldioxyd	32
3. Versuche mit Ozon	36
4. Versuche mit nitrosen Gasen	40
D. Diskussion	44
E. Zusammenfassung	52
F. Literatur	I

Die rasche industrielle Entwicklung im Laufe der vergangenen Jahrzehnte hat die Lebensbedingungen der Bevölkerung in vieler Hinsicht verändert. Der zivilisatorische Fortschritt brachte Erleichterungen im Dasein mannigfacher Art und minderte viele Gefahren, denen unsere Vorfahren noch in hohem Maße ausgesetzt waren, weitgehend herab. Ein großer Teil der Annehmlichkeiten, die uns die industrielle Fertigung vermittelt, hat aber andererseits auch Nachteile im Gefolge. Einer davon ist die Verunreinigung der Luft durch Rauch, Ruß und gasförmige Abfallprodukte. Die Konzentrierung bestimmter, durch Verarbeitungs- oder auch verkehrstechnische Bedingungen miteinander verknüpfter Industriezweige in geeigneten Gebieten führt zwangsläufig zu Schwerpunkten der Ansammlung lästiger Stoffe in der Luft.

Die natürliche Ventilation und Durchmischung der Atmosphäre ist großen Schwankungen unterworfen. Während unter normalen Luftströmungsverhältnissen die unerwünschten Abfallprodukte meist genügend stark und rasch verdünnt werden, kann es bei Windstille und sog. Inversionslagen, wo eine Nebel- oder tiefliegende Wolkenschicht Verbreitung und natürlichen Abtransport verhindern, zur Ausbildung bedenklicher, zum Teil auch gefährlicher Konzentrationen potentiell schädlicher Stoffe kommen. So haben sich schon mehrere große Nebelkatastrophen ereignet, die für Teile der betroffenen Bevölkerung zur mittelbaren, vielleicht auch zur unmittelbaren Todesursache wurden. Am bekanntesten sind die Katastrophen im Maastal 1930 und bei Donora 1948 geworden. Einzelne Großstädte sind infolge ihrer geographischen und klimatischen Lage besonders gefährdet; in London und Los Angeles tritt mit gewisser Regelmäßigkeit der sog. smog auf (Wortzusammenziehung aus smoke und fog), wobei je nach Dauer der Wetterstation die Luftverunreinigung mehr oder weniger starke Grade erreicht und die Sterblichkeitsraten oft sprunghaft ansteigen läßt.

Aber nicht nur solche Großereignisse sind Anlaß zur Besorgnis über schädliche Folgen von Verunreinigungen der Luft gewesen. In manchen Gebieten ist schon unter Normalbedingungen der Ausstoß an möglichen Schadstoffen so hoch, daß das Interesse an einer Reinhaltung der Luft auf eine allgemeinere Basis gestellt wurde. In einzelnen Ländern hat der Gesetzgeber bereits entsprechende Maßnahmen eingeleitet. Auch in Deutschland sind in der letzten Zeit Bestrebungen in Gang gekommen, den Grad der Luftverunreinigung weitmöglichst zu reduzieren und technische Interessen mit medizinischen Gesichtspunkten zu koordinieren.

Neben festen Partikeln (Rauch und Ruß) spielen reizende Gase dabei eine besondere Rolle. Die Abgrenzung der mit der Einatmung schädlicher Gase verbundenen Risiken ist von jeher Aufgabe der Toxikologie. Speziell die Gewerbetoxikologie hat in den vergangenen Jahrzehnten ein großes Erfahrungsgut über Reizgaswirkungen und Schädlichkeitsgrenzen gesammelt, die besonders in den Vereinigten Staaten und seit Jahren auch in Deutschland ihren Niederschlag in sogenannten MAK - Werten (maximale Arbeitsplatz-Konzentration) gefunden haben. Solche Konzentrationsangaben stellen Grenzwerte dar, bei denen für den Durchschnitt der während einer 8-stündigen Arbeitszeit Exponierten keine gesundheitlichen Schäden zu erwarten sind.

Für die Reinhaltung der Luft über Großstädten und Industriegebieten gelten aber zwangsläufig zum Teil andere Maßstäbe und Gesichtspunkte. Während z. B. bei der Arbeit in der Industrie Belästigungen durch Gerüche oft unvermeidbar sind, sollten diese für die Gesamtbevölkerung überhaupt oder soweit als möglich vermieden werden. Die Bemühungen zur Erarbeitung von Richtlinien für die Industrie, die Gesundheitsfürsorge und die Exekutive zielen daher auf die Festlegung sog. maximaler Immissionskonzentrationen (MIK), die für Mensch, Tier und Pflanze als zumutbar vertreten werden könnten. Als Maß der Zumutbarkeit kann für die überwiegende Mehrzahl der in Betracht kommenden gasförmigen Stoffe die Geruchsschwelle sowie der Grad der Belästigung, eventuell auch von Reizerscheinungen bei der Einwirkung definierter Konzentrationen gelten.

B. Problemstellung

Die Diskussion von MIK-Werten von Reizgasen setzt die präzise Kenntnis der physiologischen und auch toxischen Wirkungen solcher Konzentrationen voraus. Für einzelne Gase liegen gutbegründete und übereinstimmende Unterlagen vor, für andere aber gehen die Angaben weit auseinander. Ein Studium des einschlägigen Schrifttums läßt die Überprüfung vieler Befunde notwendig erscheinen. Nicht zuletzt liegt die Ursache für divergierende Angaben über Geruchs- und Reizerscheinungen in der Schwierigkeit begründet, manche Gase analytisch einwandfrei zu fassen, wie später noch im einzelnen zu erörtern sein wird.

Die vorliegende Arbeit stellte sich daher die Aufgabe, die Geruchsschwellen einiger für die Luftverunreinigung wichtiger gasförmiger Stoffe experimentell festzulegen und für Konzentrationen, die für die Praxis in Betracht kommen, zu studieren, welche Erscheinungen bei Einwirkung auf den Menschen auftreten. Als Gase von zugleich besonderer gewerbetoxikologischer Bedeutung wählten wir Chlor, Schwefeldioxyd, Ozon und nitrose Gase.

Chlor tritt hauptsächlich in Salzsäurefabriken, beim Bleichen, in Holzverarbeitungsbetrieben, Papierfabriken und vielen anderen chemischen Betrieben auf. Zur Desinfektion von Trinkwasser und Abwässern hat es auch heute noch allgemeine Bedeutung. Einzelne Unglücksfälle beim Transport von Chlorzylindern und Chlortankwagen wurden bekannt.

Schwefeldioxyd entsteht immer in größeren Mengen bei der Herstellung und Verarbeitung von Schwefel. Quantitativ betrachtet liegt die Hauptquelle der Entstehung aber im Hausbrand bei der Verbrennung von Kohle und Heizöl, die immer gebundenen Schwefel enthalten, was sich in den Wintermonaten durch einen Anstieg der SO_2 -Konzentration in der Luft bemerkbar macht (AMDUR u. Mitarb. 1953). Da Hauskamine aber durchwegs über größere Flächen verteilt sind, kommt es hier normalerweise nicht zur Ausbildung bedenklicher Konzentrationen. Schwerpunkte des Schwefeldioxydausstoßes sind dagegen Kraftwerke und viele Industrieanlagen, vor allem Schwefelsäurefabriken, aber auch Erdölraffinerien,

Hüttenwerke und Kokereien, Gasanstalten und Bahnhöfe mit großem Güterumschlag. Außerordentlich hohe Konzentrationen findet man rund um die Schwefelgewinnungszentren auf Sizilien, wo das Element aus dem vulkanischen Gestein herausgeschmolzen wird; da Schwefeldioxyd für die Pflanzen noch weitaus schädlicher ist als für den Menschen, findet sich in der Umgebung dieser Schmelzereien kaum Vegetation.

Ozon war früher zur Desinfektion und Geruchsbeseitigung in Krankenhäusern, Kinos, Versammlungsräumen usw. gebräuchlich (FLURY u. ZERNIK 1931). Die hohe Giftigkeit des Gases hat diese Verwendung heute weitgehend eingeschränkt. Jedoch werden in der Medizin neuerdings wieder Stimmen laut, die Ozon zur Autoxydation des Blutes empfehlen (WEHRLI 1956-57). In beträchtlicher Konzentration bildet sich Ozon in der Nähe von Hochspannungsapparaturen, bei Lichtbögen, Ozonisatoren, Transformatoren, Induktoren, gewissen Röntgengeräten und Spektrographen (WILSKA 1951), Generatoren, beim Autogenschweißen (vgl. NEUMANN u. BEYER 1949) und besonders bei einem neuen Schweißverfahren, bei dem die differente Elektrode mit einem Inertgasmantel umgeben ist; hier haben sich bereits mehrere Vergiftungen ereignet (KLEINFELD, GIEL u. TABERSHAW 1957). Ist keine oder nur ungenügende Ventilation vorhanden, kann die Ozonkonzentration unter Umständen toxische Werte erreichen. HAAGENS MIT (1950) hat in der Luft von Los Angeles Ozonkonzentrationen von 0,3 ppm festgestellt und führt einen Teil der Erkrankungen bei smog-Perioden darauf zurück. Für die moderne Raumfahrt hat Ozon sowohl als Raketentreibstoff als auch durch das natürliche Vorkommen in großen Höhen (0,20 - 0,25 ppm in der Stratosphäre, REGENER, PAETZOLD u. PFOTZER, 1950) große Bedeutung erlangt.

Nitrose Gase finden sich immer bei Arbeiten mit rauchender Salpetersäure, sowie bei allen Verfahren zur Gewinnung von Salpetersäure, bei allen Nitrierprozessen in der chemischen Industrie und in Sprengstofffabriken. Besonders gefährlich ist das Aufsaugen verschütteter Salpetersäure durch Holzspäne etc., da die Säure mit organischen Stoffen sofort unter Bildung von braunem Nitrosegas reagiert. Weitere Entstehungsquellen sind das sog. Gelbbrennen, das autogene Schweißen (RIMARSKI u. KONSCHAK 1940; NEUMANN u. BEYER 1949)

und unter besonderen Umständen Getreidesilos; in den USA sind bei Siloarbeitern eine Reihe schwerster, z. T. tödlicher Vergiftungen aufgetreten (silo filler's disease, GRAYSON 1956, LOWRY u. SCHUMAN 1956). Die sog. Gefechtsgase, die in Geschütztürmen besonders auf Kriegsschiffen auftraten, haben während des 1. Weltkrieges viele Opfer gefordert (PFLESSER 1936). Beträchtliche Nitroskonzentrationen enthalten auch die Auspuffgase von Ottomotoren. Nach einem Bericht von BISHOP u. NEBEL (1958) erreichen die Stickoxyde bei höchster Motorenleistung die kleinsten Werte (um 1 000 ppm), bei höchster Treibstoffausnützung steigt der Gehalt aber auf 5 000 ppm. An großen Verkehrsknotenpunkten mit langen Wartezeiten bei laufendem Motor besteht daher die Gefahr einer zu geringen Verdünnung mit Luft. Nach Schätzungen aufgrund eingehender Studien von MAGILL u. HUTCHISON (1952) sollen die Kraftfahrzeuge in Los Angeles täglich, bei einem durchschnittlichen Benzinverbrauch von 12 000 Tonnen pro Tag, 230 Tonnen nitrose Gase erzeugen.

Das Schrifttum bringt Angaben über Erscheinungen bei der Einwirkung geringer Konzentrationen auf den Menschen für die einzelnen Gase unserer Reihe in recht unterschiedlichem Ausmaß.

Chlor ist trotz seiner relativ großen Bedeutung nur vereinzelt auf Geruchs- und Reizschwellen untersucht worden. K. B. LEHMANN (1887) bezeichnet 1 ppm als unschädlich, aber doch schon etwas reizend. 1 - 2 ppm hält er noch für unbedenklich und wenig lästig, während 3 - 4 ppm schon recht lästig und für die Dauer nicht unbedenklich seien. Als höchstzulässige Konzentration, selbst bei kurzem Aufenthalt, nennt er 5 ppm. MATT (1889) hat die Beobachtungen K. B. LEHMANN's experimentell erweitert und schätzt nach Versuchen am Menschen, daß 1 - 2 ppm Chlor die Arbeit nicht stören, bei 2 - 3 ppm sei die Arbeit noch möglich, der Aufenthalt aber lästig, bei 4 ppm sei die Arbeit unmöglich. Während K. B. LEHMANN bei 10 ppm im Tierversuch schon nach wenigen Stunden schwere Lungenaffektionen, Blutungen und dergl. beobachtet hat, soll nach Versuchen von SMOLCZYK u. COBLER (1930) am Menschen bei 5 ppm schwacher, bei 50 ppm merklicher, bei 500 ppm deutlicher und erst bei 5 000 ppm typischer Chlorgeruch auftreten. Die Geruchsschwelle soll nach SMOLCZYK u. COBLER zwischen 0,5 und

5 ppm liegen, 0,5 ppm bezeichnen sie als geruchlos. Über Reizsymptome macht die Arbeit keinerlei Angaben. Allerdings wurde in diesen Versuchen die Chlorkonzentration aus dosierten Chlormengen auf bestimmte Luftvolumina kalkuliert, zudem haben die Versuchspersonen, selbst in Normalluft stehend, nur durch Öffnungen an einem Strömungssystem diese Konzentrationen gerochen. Nach einem englischen Merkblatt (LEAFLET No.10: Dept. Sci. & Ind. Research, H.M. Stationary Office, London 1939) soll 1 ppm am Geruch erkannt werden, 100 ppm seien schon für einige Sekunden unerträglich. Nach Untersuchungen im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie während des 1. Weltkrieges sind 0,7 - 1,5 ppm erträglich über 6 Stunden, 2,5 ppm erträglich innerhalb 1/2 - 6 Stunden, 25 - 37 ppm dagegen schon tödlich innerhalb 1/2 - 1 Stunde. HERBST hält, auf diesen Untersuchungen fußend, 17 ppm für die Grenze des Erträglichen.

Eine gewisse Gewöhnung an niedere Konzentrationen ist erwiesen. Arbeiter, die in einer geringen Chloratmosphäre tätig sind, vertragen höhere Konzentrationen als Ungewohnte ohne Reizerscheinungen. Bemerkenswert ist ein bei FLURY u. ZERNIK (1931) beschriebener Fall, bei dem eine gewisse Unempfindlichkeit gegen Chlor nach vorhergegangener Vergiftung beobachtet wurde. Die warnenden Reizsymptome (Husten) waren aufgehoben; nur Tränensekretion und saurer Geschmack im Mund traten bei erneuter Chloreinwirkung auf. Erst nach 8 Wochen konnte der charakteristische Chlorgeruch wieder wahrgenommen werden. HENDERSON u. HAGGARD (1943) sowie FAIRHALL (1949) nennen ohne Quellennachweis für Chlor eine Geruchsschwelle von 3,5 ppm, was im Widerspruch zu den alten Angaben von K.B. LEHMANN (1887) steht. Nach einer neuerlichen russischen Untersuchung soll die Grenze der Geruchswahrnehmung für Chlor bei empfindlichen Personen bei 0,27 ppm liegen (TACHIROW 1957). Danach hat man in der UdSSR den Höchstgehalt der Luft an Chlor in Stadt und Land auf 0,0338 ppm begrenzt. Der MAK-Wert ist z. Zt. in Deutschland und USA auf 1ppm festgelegt.

Die Literaturangaben über die Geruchsschwelle von Schwefeldioxyd pendeln - im Gegensatz zu Chlor - innerhalb eines relativ kleinen Bereiches.

Nach JOHNSTONE (1942) sollen schon 0,3 - 1 ppm erkannt werden, anfangs wahrscheinlich nur durch den Geschmack, später auch durch Geruch; der Geruch bei 3 ppm sei schon leicht wahrnehmbar. McCORD u. WITHERIDGE (1949) geben mit 3,4 ppm als Geruchsschwelle von allen Autoren den höchsten Wert an. Der Angabe von THOMAS u. Mitarb. (1943), 0,5 - 0,6 ppm könnten schon entdeckt werden, ist von allen Berichten wohl der größte Wert beizumessen, da die Konzentrationen mit einem modernen Analysenverfahren ermittelt wurden. HOLMES u. Mitarb. (1915) experimentierten mit 60 Menschen; weder gewöhnte noch ungewöhnte Personen sollen dabei 1 ppm bemerkt haben, erst bei 2 ppm gaben 2 von 28 ungewöhnten Personen die Wahrnehmung eines Fremdstoffes an; von solchen, denen der Geruch von SO_2 vertraut war, bemerkten ihn 13 von 32. Bei 3 ppm berichteten 10 von 28 ungewöhnten Personen über Geruch nach brennendem Schwefel oder etwas Fremdartigem, bei 4 ppm war das Verhältnis 14/28, bei 5 ppm 22/28; erst 12 ppm sollen von allen wahrgenommen und erkannt worden sein. Von gewöhnten Männern und Frauen dagegen wurden schon 3 ppm von allen als SO_2 oder etwas Fremdartiges erkannt, während 4 ppm schon von 30/32 und 5 ppm von 31/32 identifiziert wurden. Bemerkenswert ist die Angabe, daß Arbeiter für einen plötzlichen Wechsel der Konzentration stärker empfindlich seien als für einen allmählichen Anstieg, und daß Expositionen in kleinen Konzentrationen von ca. 3 ppm die Wahrnehmung nur wenig höherer Konzentrationen von vielleicht 3,5 ppm beeinträchtigen. In Versuchen von AMDUR, MELVIN u. DRINKER (1953) sind 1 - 2 ppm subjektiv nicht festgestellt worden, 5 ppm wurden nur durch Trockenheit im Rachen, nicht aber durch Geschmack oder Geruch erkannt; eine Person jedoch empfand 5 ppm als so unangenehm, daß das Experiment nach 5 min abgebrochen wurde. 6 - 8 ppm wurden von allen erkannt, obwohl diese Konzentration für 14 Personen (außer der Überempfindlichen) nicht unangenehm war. Bei diesen 14 Personen sollen bei Expositionen in 1 - 2 ppm von 10 min Dauer aber Anstieg des Pulses und der Atemfrequenz um 10 %, des Atemvolumens sogar um 25 % aufgetreten sein. Bei Industriearbeitern, die an 10 ppm (= MAK) gewöhnt waren, lösten 5 ppm keine derartigen Wirkungen aus. LAWThER (1956) prüfte die Ergebnisse von AMDUR u. Mitarb. (1953) nach, konnte aber in den Konzentrationen von 5, 10 und 20 ppm keine Veränderungen der Atmung oder Pulsfrequenz feststellen; über die Geruchsschwellen finden sich dabei keine Angaben. SMOLCZYK u. COBLER

(1930) berichten, daß 1,5 ppm schwachen Geruch, 15 ppm deutlichen, 150 ppm und mehr starken Geruchseindruck hervorrufen; bis zu 20 ppm sei SO_2 unschädlich. Diese Zahlen liegen aus den schon erwähnten Gründen sicher zu hoch.

HENDERSON u. HAGGARD (1943) halten 10 ppm für die Grenze des Erträglichen. ELKINS (1959) schlägt vor, den MAK-Wert wegen der hohen Reizwirkung von SO_2 auf 5 ppm herabzusetzen. Nach HAGGARD (1923) soll dauernde SO_2 -Inhalation eine chronische Entzündung der Atemschleimhaut mit Ausbildung einer zähen, schützenden Schleimschicht bewirken.

ANDERSON (1950) untersuchte die Atemorgane von Arbeitern einer Fabrik, in der gewöhnlich Konzentrationen von 0 - 25 ppm SO_2 , zeitweise (zwischen 1938 - 1945) sogar von 60 - 100 ppm aufgetreten sein sollen, macht aber keine Angaben über die Analysenmethode; bei Untersuchungen der Arbeiter und einem Vergleich mit Beschäftigten, die sonst gleichen Lebensbedingungen, aber nicht SO_2 ausgesetzt waren, fand sich kein Unterschied im Gesundheitszustand, insbesondere nicht an den Atemwegen.

BAETJER (1950) zitiert eine Untersuchung, wonach Personen, die viele Jahre lang SO_2 in Konzentrationen unter 0,5 ppm ausgesetzt waren, eine geringere Anfälligkeit und eine kleinere Abwesenheitsquote durch Krankheit hatten, als andere in der gleichen Fabrik, die keinem SO_2 ausgesetzt waren. KEHOE (1932) untersuchte 200 Arbeiter einer Eisschrankfabrik, 100 von ihnen arbeiteten bei Konzentrationen von 5 - 70 ppm, gewöhnlich 20 - 30 ppm SO_2 . Bei diesen traten Pharyngitis und Tonsillitis in beträchtlich höherer Quote auf, daneben höhere Säurewerte im Urin und Reflexanomalien als bei 100 Vergleichspersonen. Auch hinsichtlich Erkältungskrankheiten und sonstigen Krankheitserscheinungen, der Hämoglobinwerte, der Blutzusammensetzung usw. ergaben sich keine bemerkenswerten Unterschiede.

Eine gewisse Gewöhnung an das Gas scheint erwiesen. K. B. LEHMANN (1893) berichtet über die Verhältnisse in einem Betrieb, in dem höhere SO_2 -Konzentrationen auftraten; er und seine 2 Mitarbeiter, die nicht an das Gas gewöhnt waren, spürten bei 6,5 - 11,5 ppm nach 10 min Nasenreiz, 14 - 15 ppm waren schon sehr unangenehm, 30 - 37 ppm verursachten Niesen und Husten. 30 - 37 ppm

sollen von den gasgewöhnten Arbeitern aber ertragen worden sein wie 10 - 20 ppm von Ungewöhnten. Obwohl die Angaben von LEHMANN gute Vergleiche zwischen Gewöhnten und Ungewöhnten bei verschiedenen Konzentrationen gestatten, sind seine Analysendaten mit Vorsicht zu bewerten; wir werden später noch begründen, daß die Werte sehr wahrscheinlich zu hoch liegen.

Die wichtigsten Angaben über Schwellenwerte für Geruch und Reizsymptome sind zur besseren Übersicht in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Angaben über Wirkungen geringer Konzentrationen von Schwefeldioxyd auf den Menschen.

ppm	Berichte über Symptome bzw. Grenzwerte	Literatur
0,3 - 1,0	Geruchsschwelle	JOHNSTONE (1942) zit. n. PATTY
0,5 - 0,6	Geruchsschwelle	THOMAS et al. (1943)
1 - 2	Atmung und Puls beschleunigt, aber noch kein Geruch	AMDUR, MELVIN u. DRINKER (1953)
2	Geruchsschwelle	HOLMES, FRANKLIN u. GOULD (1915)
3,4	Geruchsschwelle	McC'ORD u. WITHERIDGE (1949)
5	Teilweise unangenehm	AMDUR et al. (1953)
5	MAK in Deutschland, MAC in USA	
6 - 8	SO ₂ erkannt	AMDUR et al. (1953)
6,5 - 11,5	Nasenreiz	LEHMANN (1893)
10	Grenze der Erträglichkeit	HENDERSON u. HAGGARD (1943)
14 - 15	Unangenehm	LEHMANN (1893)
30 - 37	Niesen, Husten; für Gewöhnte wie 10 - 20 ppm für Ungewöhnte	LEHMANN (1893)

Neuere Berichte über Steigerungen der SO₂-Konzentrationen im Verlauf von smog-Perioden über London, die Spitzenwerte bis zu 1,34 ppm (1952) ergaben, haben die Vermutung nahegelegt, daß Säuglinge sowie alte und gebrechliche Personen wesentlich empfindlicher seien als Arbeitende im mittleren Lebensalter (GREENWALD 1954). Träfe dies zu, so bedürften viele der älteren Angaben

einer Überprüfung und Korrektur, denn derartige Schwankungen der Empfindlichkeit über Zehnerpotenzen sind wenig wahrscheinlich.

Ozon ist nach STOKINGER (1954) ab 0,1 ppm schon sicher, vielleicht aber auch schon ab 0,02 ppm oder 0,05 ppm wahrnehmbar. Innerhalb größerer Kollektive sollen aber große Unterschiede bezüglich der Geruchsschwellen wie auch der Anfälligkeit für Kopfweh, Augen- und Halsreiz bestehen, die Mehrzahl soll jedoch den Ozongeruch schon bei wenigen Hundertstel eines ppm erkennen; die Geruchsschwelle könne daher nicht als Richtlinie für die Festsetzung einer zulässigen Konzentration dienen. WITHERIDGE u. YAGLOU (1939) bringen eine Tabelle, nach der Ozon in Konzentrationen von 0,015 ppm gerade noch gerochen werden kann, höhere Konzentrationen reizen die Schleimhäute der oberen Luftwege; sie schlagen deshalb als MAK 0,04 ppm vor. ELKINS (1959) hält als MAK 0,2 ppm für ausreichend. WILSKA (1951) wiederum hält diesen Wert für zu hoch, da hier schon Reizerscheinungen auftreten sollen; er hält 0,05 - 0,1 ppm für angemessen.

Einen wichtigen Beitrag zur Wirkung geringer Ozonkonzentrationen brachten in jüngster Zeit GRISWOLD, CHAMBERS u. MOTLEY (1957). Eine Person hielt sich 2 Stunden lang in einer Konzentration von 2 ppm Ozon auf, die analytisch laufend kontrolliert wurde. Als rasch auftretende Symptome der Einwirkung werden berichtet: Nachlassen der Konzentrationsfähigkeit und des Gedankenablaufes, substernale Schmerzen und Schnürgefühl, Trockenheit in Mund und Rachen. Der typische Geruch wurde den ganzen Versuch über wahrgenommen, der Geschmack von Coca - Cola war verändert. Später kamen Nausea dazu und das Gefühl eingeschlafener Hände und Füße. Nach Verlassen der Versuchskabine verschwanden die Brustschmerzen sofort, kehrten aber am Abend wieder. Der Appetit blieb aus, es folgte eine schlaflose Nacht, jedoch ohne daß ein Bedürfnis nach ärztlicher Behandlung aufgetreten wäre. Nach 2 - 3 Tagen stellte sich Husten ein mit Auswurf weißen Schleimes und für ein paar Tage periodisch wiederkehrende Schmerzen, die vermehrte Schleimabsonderung hielt über 2 Wochen an, trotz wechselnden Allgemeinbefindens bei großer Müdigkeit konnte der Proband voll arbeiten. Die Vitalkapazität war bei Ende der Exposition etwas verringert, bei Prüfung 22 Stunden später aber wieder normal.

Damit stimmen frühere Berichte über die Wirkung ähnlicher Ozonkonzentrationen auf den Menschen gut überein, so Selbstversuche von HILL u. FLACK (1912) bei 2 - 3 ppm und ein ausführlicher Bericht von WILSKA (1951), wonach Techniker an einem Spektrographen bei etwa 1 ppm Ozon über Kopfweh und verkürzte Atmung mit Reizerscheinungen an den oberen Atemwegen klagten. Regelrechter Ozonrausch trat bei Schweißern auf, die bis zu 9,2 ppm einatmeten, in einem Fall auch ein Lungenödem (KLEINFELD, GIEL u. TABERSHAW 1957). Merkwürdig ist die lange Krankheitsdauer, die sich in Müdigkeit und Abgeschlagenheit äußert und über Monate anhält. Selbst bei Konzentrationen von 0,3 ppm in der Nähe des Abzuges und bis 0,8 ppm in der Mitte des Fabrikraumes klagten die Arbeiter über Beschwerden. Nur in einer Fabrik mit sehr guter Ventilation der Räume und zusätzlicher Schutzkleidung traten bei Konzentrationen von 0,19 - 0,25 ppm Ozon in der Mitte des Raumes keine Krankheitszeichen mehr auf. In einem weiteren Bericht von CHALLEN u. Mitarb. (1958) waren bei 14 Arbeitern (11 Frauen und 3 Männern) bei 0,8 - 1,7 ppm O_3 nur 3 frei von Symptomen während der Zeit der Exposition, die anderen klagten über periodisch auftretende Trockenheit im Mund und Rachen, Reizung der Nase und Augen sowie Tränensekretion, acht beobachteten auch einen "unangenehmen" Geruch, welchen sie nicht näher beschreiben konnten, der aber nach ihren Angaben mehr am frühen Morgen bei Beginn der Arbeit auftrat. Er erschien nach 1 - 2 Std und war während der Wintermonate wegen der geschlossenen Fenster wesentlich stärker; fünf Personen berichteten von zeitweiser Mattigkeit und zwei von einem Gefühl substernaler Bedrückung. Als die Ozonkonzentration auf 0,2 ppm reduziert wurde, traten keine Klagen mehr auf. Die Herabsetzung der MAC in USA von 1 ppm auf 0,1 ppm (1954) ist daher wohl begründet.

Die vieldiskutierte Behauptung von THORP (1950), daß 20 ppm Ozon ungiftig seien und die Toleranzgrenze bei Menschen um 50 ppm liege, ist widerlegt. THORP verwendete für Tierversuche zur Ozonherstellung einen Funkengenerator, der neben Ozon auch Nitrose erzeugt. STOKINGER (1954) hat in einer breitangelegten Kritik den Irrtum THORP's diskutiert.

Die Schrifttumsangaben sind wieder übersichtlich aufgeführt (Tabelle 2).

Tabelle 2

Angaben über Wirkungen geringer Konzentrationen von Ozon auf den Menschen.

ppm	Berichte über Symptome bzw. Grenzwerte	Literatur
0,01 - 0,015	Geruchsschwelle	WITHERIDGE u. YAGLOU (1939)
0,01 - 0,5	Sicher zu erkennen	PATTY (1949)
0,04	MAC - Vorschlag	WITHERIDGE u. YAGLOU (1939)
0,05 - 0,1	MAC - Vorschlag	WILSKA (1951)
0,1	Nasen- und Rachenreiz	WITHERIDGE u. YAGLOU (1939)
0,1	MAK in Deutschland MAC in USA	
0,2	MAC - Vorschlag	ELKINS (1959)
0,5	Deutliche Reizsymptome	FLURY u. ZERNIK (1931)
1	Hustenreiz und starke Ermüdung	FLURY u. ZERNIK (1931)
1	Kopfwch, verkürzte Atmung mit Reizerscheinung an den oberen Luftwegen	WILSKA (1951)
0,8 - 1,7	Trockenheit im Mund und Rachen, Reizung der Nase und Augen, Trä- nensekretion, "unangenehmer" Ge- ruch, zeitweise Mattigkeit, Gefühl substernaler Bedrückung	CHALLEN, HICKISH and BEDFORD (1958)
2	2-Std-Versuch am Menschen: Störung der Konzentration, starke Reizung der Atemwege, veränder- te Geschmacksqualitäten und Nausea, Tagelange Nachwirkungen an den Bronchien	GRISWOLD, CHAMBERS u. MOTLEY (1957)
2 - 3	Selbstversuch: Reizung der oberen Luftwege, Kopfwch	HILL u. FLACK (1912)
5 - 10	Kurz dauernde Einatmung ver- ursacht Pulsbeschleunigung, Schläfrigkeit, anhaltenden Kopf- schmerz	FLURY u. ZERNIK (1931)
9,2	Erkrankungen bei Schweißern, Kopfwch, Schlafsucht, Lungen- ödem	KLEINFELD, GIEL u. TABERSHAW (1957)

Nitrose Gase gelten als Reizgas mit geringer Warnwirkung. Daraus erklären sich wohl zum Teil die stark divergierenden Angaben in der Literatur (vgl. Tab. 3) über die Grenzen der Wahrnehmbarkeit. Als Sicherheitsgrenze sind nach PATTY (1949) von verschiedenen Autoren Werte zwischen 5 - 70 ppm vorgeschlagen worden. PATTY bringt auch als einziger die Angabe, daß Nitrose in Konzentrationen unter 5 ppm deutlich wahrgenommen und erkannt werden könne. Die Angaben von SMOLCZYK u. COBLER (1930) liegen wieder um Größenordnungen höher: 10 ppm sollen noch nicht und 100 ppm nur schwach zu riechen sein. In einem Merkblatt der American Industrial Hygiene Association (Hygienic Guide Series Juni 1956) findet sich die Angabe, die Geruchsschwelle liege bei 5 ppm; ein Literaturhinweis fehlt.

DADLEZ (1927) fand im Selbstversuch bei 5 ppm über 1/2 Stunde keine Reizerscheinungen; erst bei 55 - 64 ppm berichtet er über Nasen- und Rachenreiz. PATTY (1949) sah an Arbeitern, die 6 - 8 Stunden täglich in 10 - 20 ppm (minimal 5 bis maximal 30 ppm) NO_2 beschäftigt waren, während 18-monatiger Beobachtungszeit keine Krankheitszeichen. Die Gasgewöhnung mag wohl eine große Rolle spielen, denn bei Ungewöhnten reizen nach PATTY Konzentrationen von 10 - 20 ppm Augen, Nase und obere Atmungsschleimhäute. Nach ZHITKOVA u. KAPLUN (1936) können 16 ppm 1 Stunde lang beschwerdefrei ertragen werden. VIGLIANI u. ZURLO (1955) berichten von 4 Untersuchungen in Salpetersäurefabriken mit einer Durchschnittskonzentration von 30 - 35 ppm in den Arbeitsräumen. Auch hier sind nach mehrjähriger Beschäftigung keine Klagen erhoben, noch bei medizinischen Kontrollen irgendwelche Anhaltspunkte für Krankheiten gefunden worden. Da Schweißgase, speziell Stickoxyde und flüchtige Metalloxyde, die Atemwege reizen, sollte man ein häufigeres Auftreten von Krankheiten der Atemwege erwarten. COLLEN u. Mitarb. (1944) berichten aber, daß Pneumonie bei 15 000 Schweißern einer Schiffswerft nicht häufiger auftrat als bei nicht unter Nitroseinwirkung stehenden Arbeitern dieser Betriebe. Sie unterstreichen in diesem Zusammenhang die früher mit dem Alter zunehmende Sterblichkeit an Lungenentzündung sowie die Verschlechterung der Prognose mit steigender Zahl der beteiligten Lungenlappen.

Bei Selbstversuchen, über die WADE u. Mitarb. (1950) berichten, trat nach

40 ppm NO₂ über 20 min, anschließend weitere 20 min 11 ppm, tiefsitzender Husten auf, der einige Tage bestehen blieb. Arbeiter, die Konzentrationen in ähnlicher Größenordnung und Zeit ein- oder zweimal ausgesetzt waren, klagten über schwere Kopfschmerzen, die sie jedoch auf den Staub zurückführten. Bei HASEGAWA's (1912-13) Selbstversuch in angeblich 62 ppm über 1 Stunde traten mäßiger Rachenreiz und Durst auf, nach einem Versuch über 1 Std in 75 - 100 ppm, anschließend 1 Std in geringerer Konzentration, waren die Beschwerden nicht größer.

Die MAK - Vorschläge in einzelnen Ländern entsprechen diesen divergenten Zahlen. VIGLIANI u. ZURLO (1955) halten 22,5 ppm NO₂ für ausreichend; SOUČEK (1951) bewegt sich mit 20 - 25 ppm in der gleichen Größenordnung und belegt dies mit analytischen Kontrollen von Arbeitsräumen in Schweißereien; auch in den USA war bis 1954 der MAC - Wert auf 25 ppm festgesetzt. Da nitrose Gase aber nur geringe Warnwirkung besitzen, hat man schon getrennte MAK - Werte für Gewöhnte und Ungewöhnte diskutiert (VIGLIANI u. ZURLO 1955). Nach einer tierexperimentellen Studie von GRAY u. Mitarb (1952, 1954) ist jedoch die MAC in USA seit 1954 auf 5 ppm herabgesetzt worden; Ratten hatten nach täglichen 4Std-Expositionen (5 x wöchentlich über 1/2 Jahr) beim Durchschnittswert von 4 ppm normale Lungen, während nach 9 - 14 ppm schon pathologische Veränderungen aufgetreten sein sollen. In Deutschland ist der amerikanische Wert (5 ppm, berechnet als NO₂) als MAK übernommen worden.

Nach VIGDORTSCHIK u. Mitarb. (1937) sollen bei Arbeitern, die zwischen 3 und 5 Jahren in durchschnittlich 2,6 ppm Nitrose - Atmosphäre beschäftigt waren, Zeichen von chronischer Vergiftung aufgetreten sein: Entzündungen der Mundschleimhaut und Zahnerosionen, Lungenemphysem, gehäuft Lungentuberkulose, Hypotonie und Bradycardie sowie Veränderungen von Blut und Knochenmark. Die Konzentrationsangabe ist analytisch nicht belegt, über eine eventuelle Mitwirkung anderer Schadstoffe, wie sie in der chemischen Industrie oft auftreten, ist nichts berichtet. Dieser russische Bericht widerspricht einer Reihe von Angaben der gewerbetoxikologischen Literatur, nach denen von Arbeitern jahre- und jahrzehntelang Nitrosekonzentrationen, die um eine Größenordnung und mehr über dem Wert von VIGDORTSCHIK u. Mitarb. liegen, ohne Beschwerden vertragen

worden sind.

Tabelle 3 bringt in Übersicht die wichtigsten Schrifttumsangaben über Wirkungen geringer Nitrosekonzentrationen.

Tabelle 3

Angaben über Wirkungen geringer Konzentrationen von nitrosen Gasen auf den Menschen.

ppm	Berichte über Symptome bzw. Grenzwerte	Literatur
2,5	Angeblich Zeichen chronischer Vergiftung nach 3 - 5 Jahren	VIGDORTSCHIK u. Mitarb. (1937)
5,0	Geruch deutlich	PATTY (1949)
5,0	bei 30 min Einwirkung keine Reizerscheinungen	DADLEZ (1927)
5,0	MAK in der Bundesrepublik MAC in USA seit 1954	
10,0	Angeblich geruchlos	SMOLCZYK u. COBLER (1930)
8 - 14	Auflösung einer Fabrik wegen zu hohen Nitrosekonzentrationen in Arb. räumen	ZHITKOVA u. KAPLUN (1936)
10 - 20 (5 - 30)	Durchschnittskonzentration (max. u. min.) in Arbeitsräumen bei 18 Monaten Beobachtungszeit: keine Krankheitszeichen	PATTY (1949)
16	1 Std lang ohne Beschwerden ertragen	ZHITKOVA u. KAPLUN (1936)
22,5	Italienischer MAK - Vorschlag	VIGLIANI u. ZURLO (1955)
20 - 25	Tschechischer MAK - Vorschlag nach analytischer Kontrolle von Arbeitsräumen in Schweißereibetrieben	SOUČEK (1951)
25	MAC in USA bis 1954	
30 - 35	Durchschnittskonzentration in Arbeitsräumen von Salpetersäurefabriken. Bei mehrjähriger Beschäftigung keine Klagen oder Symptome	VIGLIANI u. ZURLO (1955)
39	Erlaubte Konzentration in Arbeitsräumen	LEHMANN u. HASEGAWA (1913)
40	20 min Einatmung, anschließend weitere 20 min 11 ppm; tiefsitzender Husten, mehrere Tage anhaltend	WADE et al. (1950)
55 - 84	Nasen- und Rachenreiz	DADLEZ (1927)
62	Selbstversuch, Reizerscheinungen in der Kehle und Durst	HASEGAWA (1912 - 13)

Zur Bestimmung von Geruchsschwellen sind eine Reihe von Methoden beschrieben worden. Häufig verwendete man dazu sog. Osmoskope, zylindrische Behälter, aus denen Versuchspersonen bestimmte Konzentrationen gasförmiger Stoffe einatmen sollen. Eine solche Anordnung ist mit allerlei Fehlerquellen behaftet, sie gestattet bei der Prüfung aggressiver Gase nicht die Herstellung definierter Konzentrationen über genügende Zeiträume, abgesehen von der Schwierigkeit einer genauen chemisch-analytischen Kontrolle. AMDUR u. Mitarb. (1953) prüften Geruchsschwellen von Schwefeldioxyd, indem Personen über Schläuche und Masken aus einem kontinuierlich mit Gas-Luftgemisch durchströmten Kasten von ca. 60 l Inhalt atmeten; Konzentrationsschwankungen machen sich in dieser Größenordnung viel stärker bemerkbar wie etwa in unserer Versuchsanordnung mit einem Expositionsraum von 8 cbm Inhalt. Wir haben auch Anhaltspunkte dafür, daß bei dieser Methode nicht die analytisch ermittelten Konzentrationen zur Einwirkung kommen und werden dies später noch anhand unserer eigenen Untersuchungen eingehend begründen. In neuester Zeit beschrieb NADER (1958) ein Gerät, bei dem der Proband unter einer Maske definierte Konzentrationen der zu riechenden Stoffe, eventuell auf- und abschwellend, einatmen muß. Die Gase oder Dämpfe können in einer besonderen Mischapparatur genau dosiert werden. Solange der betreffende Stoff nicht mit dem Maskenmaterial, der Kleidung oder Haut in Beziehung tritt, wird eine solche Apparatur gute Dienste leisten. Geringste Konzentrationen unserer Reizgase reagieren aber mit organischem und anorganischem Material in einem Ausmaß, das eine solche Anordnung ungeeignet erscheinen läßt, wie unsere eigenen im folgenden beschriebenen Versuche zeigen.

Experimentell-toxikologische Arbeiten mit Reizgasen haben gezeigt, daß das Mischen dosierter Ströme von reaktiven Gasen und Luft meist nicht die erwarteten Konzentrationen ergibt. Bestimmungen von Geruchsschwellen mit dosierten Gas-Luftgemischen, die nicht analytisch überprüft worden sind (z. B. SMOLCZYK u. COBLER 1930), sind daher als ungenau zu werten, da sie durchwegs zu hohe Ergebnisse liefern. Stehende Gemische sind, wie FLURY und WIRTH (1934) diskutiert haben, prinzipiell ungeeignet.

In dieser Arbeit sollten deshalb Geruchsschwellen und die Wirkungen der genannten Gase bei Einatmung geringer Konzentrationen unter fortlaufender ana-

lytischer Kontrolle eines dauernd erneuerten Gemisches geprüft werden. Die Probenahmen sollten dabei die Konzentrationen erfassen, die tatsächlich zur Einwirkung kommen. Ferner war von Interesse, den Einfluß der Luftfeuchte auf die Wahrnehmbarkeit sowie die subjektiven Erscheinungen bei Einwirkung gleicher und wechselnder Konzentrationen zu studieren. Schließlich sollte zur Abrundung der Beurteilung der einzelnen Gase der Grad der Belästigung oder die Grenze der Erträglichkeit bei der Einwirkung kontinuierlich steigender Gaskonzentrationen ermittelt werden.

C. Versuche mit Exposition Erwachsener in geringen Reizgaskonzentrationen.

I. Methodik

1. Strömungsapparatur und Versuchskabine.

Die verwendete Apparatur zur Erzeugung geeigneter Gasverdünnungen war unter einem abgeschlossenen, allseitig zugängigen Abzug aufgebaut. Das Vorgemisch wurde über ein 4 m langes Glasrohr einem genau 8 m^3 fassenden Expositionskäfig über eine Mischtrommel MT zugeleitet. (Vgl. Abb. 1).

Zur Herstellung definierter, sehr schwacher Gaskonzentrationen war eine stufenweise Verdünnung notwendig, die im einzelnen wie folgt erreicht wurde: Ein rotametrisch (Rotameter R_1) dosierter Strom des betreffenden Reizgases wurde in einer Mischkugel M_1 mit Frischluft über Rotameter R_2 vereinigt; ein gemessener (R_3) Teil dieses Gemisches entwich in den Abzug, der Rest wurde in der Mischkugel M_2 mit Frischluft über Rotameter R_4 weiter verdünnt. Von diesem Sekundärgemisch wurde wiederum ein über R_5 gemessener Anteil vernichtet und der Restanteil in Mischkugel M_3 mit Frischluft über R_6 erneut verdünnt. Mit diesem Gas-Luftgemisch wurde in einer großen Mischtrommel (MT) die endgültige Konzentration durch Vereinigung mit großen Luftvolumina hergestellt. Dazu drückte ein Ventilator V Raumluft in den 8 m^3 - Expositionskäfig, ein Rota - Nebenstrommesser RN gestattete in Verbindung mit einem Schieber S vor dem Saugstutzen des Ventilators eine genaue Dosierung des Luftstromes. Die Luft zur Vormischung

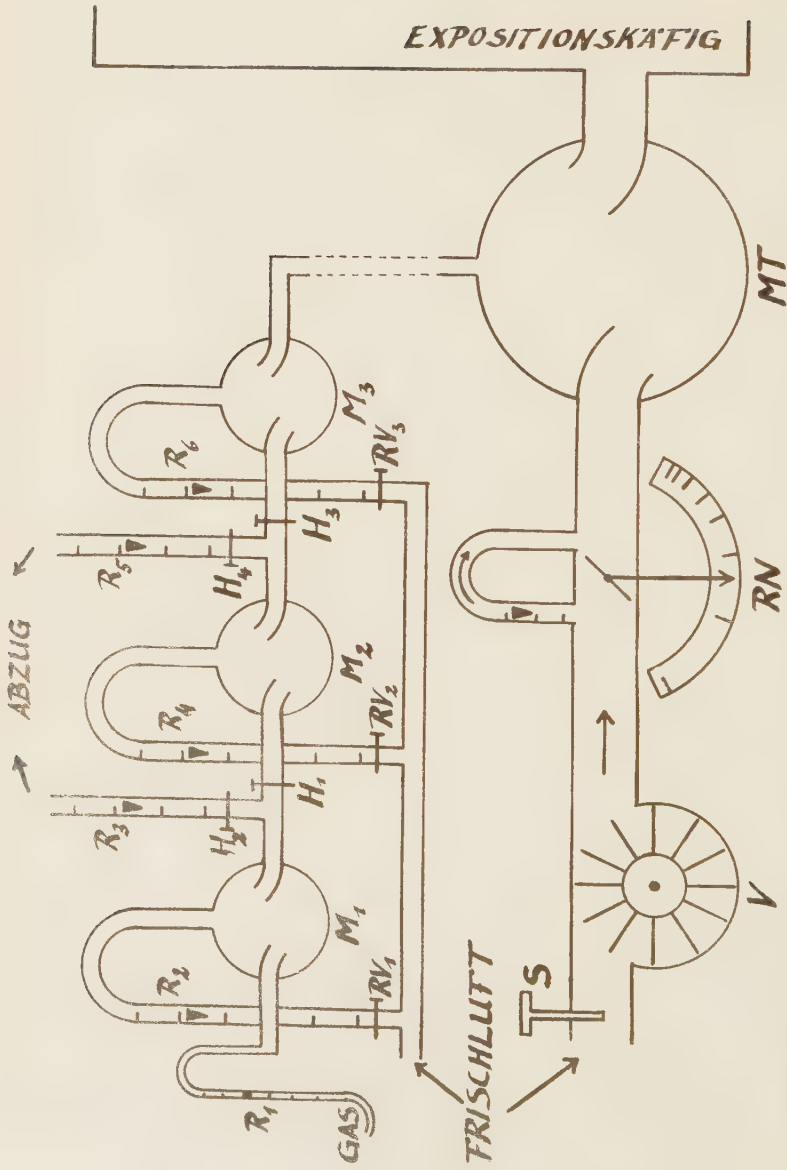


Abb. 1. Schematische Darstellung der verwendeten Strömungsapparatur. Symbolerklärungen siehe Text.

entstammte einer druckkonstanten Haus-Preßluftanlage, die von einer Wasserringpumpe gespeist wurde. Reduzierventile RV_{1-3} erlaubten dosierte Entnahmen. Die Apparatur war bis auf die Mischtrommel MT aus Glasteilen aufgebaut, die durch Manschetten aus Polyvinylchloridschlauch miteinander verbunden waren.

Der Expositions Käfig war ein Kubus von $2 \times 2 \times 2$ m, eine Eisenrahmenkonstruktion mit 2 Seiten aus Wandfliesen, zwei Ganzglaswänden, einer teilweise glas-verkleideten Dachfläche und Steinplattenfußboden. Er konnte durch ein gasdichtes, mannshohes Schott betreten werden. An zwei Seitenwänden waren eingeschliffene Glashähne für Probenahmen eingebaut. In der Mitte des Daches sorgte ein kräftiger Ventilator für dauernde Luftdurchmischung. Das Gas-Luftgemisch trat dicht über einer unteren Ecke ein und entwich durch einen diagonal dazu gelegenen Stutzen in eine besondere Abzugsleitung.

Durch geeignete Wahl der über die Rotameter R_3 und R_5 (vgl. Abb. 1) vernichteten Anteile der Vorgemische (Regulierung mit den Ventilen H_1 und H_2) sowie der Frischluftmengen zur Verdünnung ließ sich jede gewünschte Gaskonzentration herstellen und einhalten; bei gegebener Einstellung waren die Versuche gut reproduzierbar. Das Gas-Luftgemisch in der gasdichten Kabine wurde in den meisten Versuchen bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $175 \text{ m}^3 / \text{Std}$ 22 mal pro Stunde gewechselt; nur bei relativ hohen Nitrosekonzentrationen (über 3 ppm) wurde der Luftwechsel herabgesetzt, das Minimum war 14-facher Wechsel pro Stunde.

2. Gase und Gasbereitung.

a) Chlor wurde einer Stahlbombe entnommen, in einer Kapillare durch konz. Schwefelsäure geleitet und gewaschen. Über ein Rotameter R_1 (vgl. Abb. 1) gelangte es in die erste Mischkugel.

b) Zur Bereitung von Schwefeldioxyd hat sich uns ein eigens entwickeltes Verfahren ausgezeichnet bewährt. Ein mit schwefeliger Säure gefüllter 2 l - Glaskolben wird im Hoeppler-Thermostaten gleichmäßig erwärmt. Dabei gibt die schwefelige Säure gasförmiges SO_2 ab. Durch den entstehenden Überdruck im

Kolben wird die Flüssigkeit über ein tiefeintauchendes Steigrohr in ein zweites, höher liegendes Niveaugefäß gedrückt (Abb. 2). Wandert warme Säure ins Niveau-

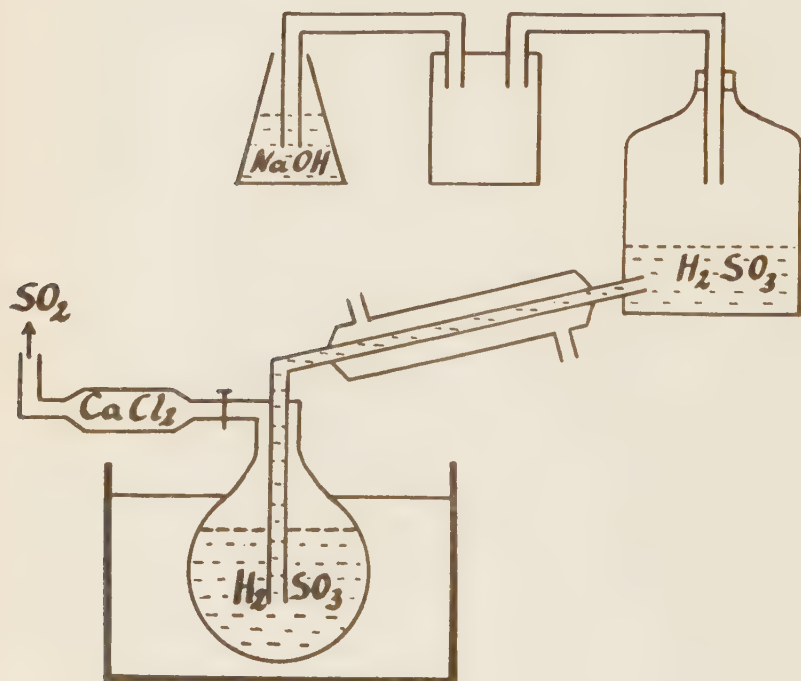


Abb. 2. Apparatur zur Herstellung von Schwefeldioxydgas (schematisch).
Erklärung siehe Text.

gefäß, so steigt infolge des geringer werdenden hydrostatischen Druckes der Dampfdruck von SO_2 im Steigrohr an, wodurch Gasblasen freigesetzt werden. Diese gehen aber wieder in Lösung, wenn die Flüssigkeit abgekühlt wird. Wir schalteten daher einen Mantelkühler, der mit Leitungswasser durchströmt wurde, zwischen Kolben und Niveaugefäß. Bei Wahl geeigneter Temperaturen im Thermostaten stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Entnahme und Neubildung ein. Nimmt der Verbrauch überhand, so fließt aus dem Niveaugefäß konzentrierte-

re schwefelige Säure nach und die Gasentwicklung beginnt von neuem; überschießen-
de SO_2 - Bildung wird vom Kühler und Niveaugefäß bei ganz geringen Druckanstie-
gen leicht abgefangen. Die Apparatur reguliert sich auf diese Weise gewissermaßen
selbst. Bei Entnahme von 0,5 l SO_2 /Std und langsamer Temperaturerhöhung im
Thermostaten reichen 2 l Säure für ca. 20 Betriebsstunden aus. Zur Vermeidung
von Gasaustritt aus dem Niveaugefäß waren Waschflaschen in der aus Abb. 2 er-
sichtlichen Anordnung vorgeschaltet.

Das Gas wurde über geglühtem Calciumchlorid in einer WIELAND'schen
Ente getrocknet, mit einem Nadelventil feindosiert und unter rotametrischer
Messung dem Mischsystem zugeführt.

c) Ozon erzeugten wir mit einem Siemens-Ozonisator Oz 3, der nach dem
Prinzip der stillen Entladung der Berthelot'schen Röhre arbeitet. Flaschensauer-
stoff wurde in einer Kölkerflasche an konz. Schwefelsäure getrocknet und mit
20 - 25 l/Std durch eine Ozonisorröhre geleitet. Ein Polyäthylenschlauch führte
das Ozon-Sauerstoffgemisch in die Mischapparatur.

d) Nitrose Gase gewannen wir aus Stickstoffmonoxyd (NO), das in ei-
nem Gasometer über gesättigter Kochsalzlösung aufbewahrt wurde, und Luftsauer-
stoff. Stickstoffmonoxyd läßt sich leicht darstellen aus NaNO_2 und H_2SO_4 , das Ver-
fahren sowie die Apparaturen zur Bereitung sind von JÜTTNER (1958) und LAUX
(1959) ausführlich beschrieben.

3. Gasanalysen.

Da bei unserer Strömungsanordnung die Gasmenge sowie alle Verdünnungs-
ströme durch Rotameter gemessen wurden und deshalb bekannt waren, konnten wir
auf rechnerischem Wege die gewünschte Konzentration ansteuern. Nachdem die
Apparatur ca. 1 Stunde konstant gelaufen war, wurde aber in jedem Fall die ange-
strebte Einstellung mehrfach analytisch überprüft. Die Differenzen zwischen er-
rechneten und analytischen Konzentrationen betrugen im allgemeinen bis zu $\pm 10\%$,
bei SO_2 und Cl_2 bis zu $\pm 15\%$, und sind teils auf mangelnde Präzision der Rotameter,

in denen die konzentrierten Gase gemessen wurden, zurückzuführen, teils auf Reaktion der Gase mit Oberflächen der Apparatur und der Versuchspersonen.

a) Chlor wurde jodometrisch bestimmt. Bei Durchleitung von chlorhaltiger Luft wird das Gas selbst in geringsten Konzentrationen quantitativ von einer 1 % KJ-Lösung absorbiert. Wir verwendeten dazu Impinger-Gefäße einer besonderen Bauart (GAGE 1952), wobei die Bohrung der Bubble-Kapillare mit einem oben mehrfach durchbohrten Korb umgeben ist; auf diese Weise kommt das Gas-Luftgemisch in besonders intensiven Kontakt mit der flüssigen Phase. 15 ml Absorptionslösung ergaben eine Schichthöhe von 5 cm. Luftmengen von 10 - 100 l wurden mittels einer Pumpe mit etwa 1 l/min durchgesaugt und mit einer Gasuhr gemessen; unter diesen Bedingungen schlägt kein Chlor durch das Absorptionsgefäß, wovon wir uns durch Hintereinanderschalten von zwei Waschflaschen überzeugten.

Die Absorptionslösung wurde quantitativ in ein Titrierglas überführt, mit 1 ml 1 n- H_2SO_4 angesäuert, durch einige Tropfen der üblichen Stärkelösung angefärbt und mit $\frac{n}{200}$ Natriumthiosulfat aus einer Mikrobürette titriert.

0,0888 mg Cl entsprechen 1 ml $\frac{n}{200}$ Thiosulfat.

Chlor kann auch mit einer kolorimetrischen Methode bestimmt werden:

o-Tolidin ergibt mit Chlor eine - je nach Konzentration - gelbe bis orange Farblösung, die im sichtbaren Spektrum im gleichen Bereich absorbiert wie Kaliumdichromat in wässriger Lösung. Das Royal Department of Scientific and Industrial Research, H. M. Stationary Office, London, hat 1939 in einem Merkblatt (Leaflet Nr. 10) Standardwerte veröffentlicht, die wir als Grundlage einer Eichkurve bei 445 m μ für unser Kolorimeter (Spektrophotometer Unicam SP 600) nahmen. Eine Anzahl von Parallel-Bestimmungen mit jodometrischer und kolorimetrischer (o-Tolidin-) Methode ergaben Werte, die bei Berücksichtigung der experimentellen Streuung als identisch bezeichnet werden können.

b) Schwefeldioxyd: Sulfit entfärbt bekanntlich Fuchsinlösungen, das Reaktionsprodukt ergibt mit Aldehyden einen rotvioletten Farbstoff; eine Reaktion, wie sie seit SCHIFF zum Nachweis von Aldehyden dient. URONE u. BOGGS (1951)

arbeiteten nach diesem Prinzip eine Methode zur quantitativen kolorimetrischen Bestimmung von SO_2 aus. In Impingergefäßen nach GAGE (1952) wurde aus 5 l Luft-Gasgemisch bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 l/Std das SO_2 in 10 ml der Absorptionslösung aufgefangen, einer 0,1 n Natriumhydroxydlösung in 5 % Glycerin (als Antioxydant). Je nach der zu erwartenden Gaskonzentration wurden 1 oder 2 ml der Absorptionslösung mit 4 oder 3 ml Indikatorlösung versetzt und 30 min im Wasserbad bei 25°C gehalten, in welcher Zeit die Farbstoffbildung zu einem über Stunden stabilen Farbwert führte. Die Indikatorlösung wurde unmittelbar vorher gemischt aus 1 Teil einer Stammlösung II und 10 Teilen einer Stammlösung I. Die Stammlösung I enthielt in 370 ml dest. Wasser 8 ml einer 3 %igen Lösung von Fuchsin in Äthanol (verwendet wurde Fuchsin, kleine Kristalle der Fa. Merck) und 22 ml konzentrierter Schwefelsäure. Zur Herstellung der Stammlösung II wurden 5 ml 40% Formaldehyd mit bidestilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. - Gemessen wurde bei 580 m μ in einer Schichtdicke von 10 mm am Unicam Spektrophotometer SP 600.

Aus den gemessenen Extinktionswerten wurden anhand einer Eichkurve die zugehörigen Konzentrationen ermittelt und die Gaskonzentrationen der analysierten Luft errechnet. Zur Aufstellung der Eichkurve wurden steigende Mengen einer Standardlösung mit bekanntem SO_2 -Gehalt mit der Indikatorlösung zusammengebracht und in der oben geschilderten Weise aufgearbeitet. Die Standardlösung wurde jodometrisch eingestellt.⁺⁾

c) Ozon: Die Ozonbestimmung erfolgte jodometrisch. BYERS u. SALTZMAN (1958) haben verschiedene Reagenzien auf ihre Eignung für die Ozonbestimmung geprüft. Für sehr geringe Konzentrationen ist danach eine 1 %ige KJ-Lösung in Phosphatpuffer nach SØRENSEN, 0,1 m, auf pH 7,0 eingestellt, am besten geeignet.

+) Herr Dipl.-Chem. Dr. med. A. Stier ermittelte den SO_2 -Gehalt der hier verwendeten Standardlösung. Für die freundliche Übernahme dieser schwierigen Aufgabe, die an ein umständliches Verfahren geknüpft ist, sei auch an dieser Stelle sehr herzlich gedankt.

Wir verwendeten 3 Arten von Waschflaschen: bei Konzentrationen über 0,5 ppm enge Gefäße mit Korb (15 ml Absorptionslösung) und weite Waschflaschen mit Korb (30 ml), bei geringeren Konzentrationen einfache Frittenflaschen (30 ml). Alle Absorptionsgefäße ergaben identische Ergebnisse, jedoch war bei geringen Konzentrationen durch den hohen Luftwechsel die Verdunstung bei 15 ml Absorptionslösung schon relativ stark. Je nach Konzentration wurden 20 - 400 l Gas-Luftgemisch mit 1 - 1,5 l/min durchgesogen; bei der Kontrolle mit zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen war die zweite jodfrei. Das aus der Jodidlösung freigesetzte Jod wurde wie üblich nach Anfärben mit Stärke und Ansäuern mit 1 ml 1 n H_2SO_4 titriert (0,005 n Natriumthiosulfat).

1 ml $\frac{n}{200}$ Thiosulfat entspricht 0,12 mg O_3 .

d) Nitrose Gase wurden an 14 %ige Essigsäure, in der Sulfanilsäure und als Kupplungsreagenz N-(1-naphthyl-)äthylendiamin gelöst sind, absorbiert; nach Diazotierung und Kupplung bildet sich ein violetter Farbstoff, der bei 550 m μ im Spektrophotometer (Uvicam SP 600) gemessen wird (SALTZMAN 1954).

In einem hochexvakuierten 2-l-Glaskolben wurde aus der Versuchskammer die Probe Gas-Luftgemisch aufgesogen und 20 ml des Reagenz mit geeichter Spritze eingebracht. Bei wiederholtem Schütteln ist nach Ablauf von 15 min maximale Farbtiefe erreicht. Die Extinktion wurde bei einer Schichtdicke von 10 mm, bei ganz geringen Konzentrationen von 40 mm, gegen das farblose, nitritfreie Reagenz in gleicher Schichtdicke gemessen. Anhand einer Eichkurve aus bekannten Nitritmengen wurde die Konzentration in der Expositionsluft errechnet. Wie international üblich, beziehen sich alle Konzentrationsangaben in dieser Arbeit auf Stickstoffdioxid (ppm NO_2).

4. Versuchsanordnung.

Assistenten und Doktoranden des Institutes sowie Studenten verschiedener Fakultäten haben sich in dankenswerter Weise für meine Versuche zur Verfügung

gestellt.

Aus diesem Stammpersonal wurden für jedes Gas meist vier verschiedene Konzentrationen, in geometrischer Reihe abgestuft, an mindestens jeweils 10 Personen geprüft; nach Möglichkeit setzte sich das Kollektiv halb aus Rauchern, halb Nichtraucher zusammen. Die Versuchspersonen waren weder über die jeweilige Gasart noch über die Konzentration informiert. Bei der Bestimmung der Geruchsschwelle dauerte die Exposition jeweils 30 Minuten, wobei in der Regel 1 - 3, nur in Ausnahmefällen 4 Personen teilnahmen. Die Einschleusung erfolgte so rasch als möglich, nach 2 - 3 Sekunden war die Tür der Versuchskabine wieder geschlossen. Die Versuchspersonen bekamen also unvermittelt Kontakt mit der vorher eingestellten Gaskonzentration.

Die Versuchspersonen waren angehalten, ihre Wahrnehmungen sofort bei Betreten des Käfigs und dann mindestens alle 5 min zu Papier zu bringen. 30 sek nach der Ausschleusung aus der Kammer und - im Bedarfsfall - in mehreren Intervallen von je 30 sek ließen wir die Probanden an Öffnungen unseres Glaskäfigs riechen, um Änderungen des Geruchseindrucks bei Wiederkehr an Frischluft festzustellen.

Bei allen 4 Gasen machten wir noch zusätzliche Versuche mit jeweils 3 - 6 Personen, um in Erfahrung zu bringen, ob Änderungen des Feuchtegehaltes der Luft das Geruchsempfinden oder sonstige subjektive Reizerscheinungen beeinflussen. Dazu brachten wir vor dem Saugstutzen des Ventilators V (vgl. Abb. 1) zwei mit Aqua dest. beschickte Schliffkolben, die in elektrischen Heizhauben lagerten, zum Kochen. Durch Aufsetzen und Wiederabnehmen von Rückflußkühlern konnte der Strömungsluft nach Belieben Dampf zugesetzt werden. Ein Thermohygrometer in der Kammer zeigte dem außen stehenden Prüfer Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt an. Feuchteanstieg und -abfall erfolgten bei dem hohen Luftwechsel in der Kabine rasch, sodaß die Prozedur im Verlauf von $3/4$ - 1 Std zweimal wiederholt werden konnte. Den Versuchspersonen war der Blick auf die Apparatur zur Dampferzeugung entzogen.

Schließlich wurde für jede Gasart ein weiterer Versuch veranstaltet, bei dem die Exposition in Normalluft begann, dann wurde Gas langsam zunehmend

eingeströmt, sodaß die Konzentration kontinuierlich anstieg. Auf diese Weise sollte geprüft werden, ob bei langsamer Steigerung die Geruchsschwelle verschoben wird und bei welchen Konzentrationen die Gaseinwirkung unangenehm oder lästig wird. Das Studium der subjektiven und objektiven Symptome war hier von besonderem Interesse für eine vergleichende Beurteilung unserer 4 Reizgase. Die Versuchspersonen waren - mit einer Ausnahme - über die abgewandelte Versuchsanordnung nicht orientiert; da die Wahrnehmungen bei Expositionen in gleichbleibenden Konzentrationen mit der Zeit geringer wurden, war hier eine subjektive Beeinflussung ausgeschlossen. Bei fortlaufender analytischer Kontrolle war nach dem Versuch die Rekonstruktion der jeweils herrschenden Konzentration möglich.

II. Ergebnisse

Um subjektive Einflüsse von den Versuchspersonen so weit als möglich fern zu halten, wurden die einzelnen Konzentrationen nicht in auf- oder abfallender Reihe gestaffelt, sondern willkürlich nach einem vorbestimmten Plan gewählt, d. h. auf eine schwache Konzentration folgte z. B. einmal eine zehnfach höhere, ein andermal nur eine halb so hohe usw. Bei Ende einer Exposition nach dem Eindruck gegenüber einer vorherigen befragt, gaben die Probanden fast ausnahmslos die Unterschiede quantitativ annähernd zutreffend an, das Erinnerungsvermögen bezüglich der Gasart und auch der Konzentration blieb über mehrere Tage zwischen den Expositionen erhalten.

Die Erkennung eines Gases setzt voraus, daß man es schon vorher einmal oder mehrfach in überschwelligen Konzentrationen eingeatmet hat. Die Mehrzahl unserer Versuchspersonen - Chemiestudenten, Assistenten des Institutes, die Erfahrungen im Umgang mit den Gasen besaßen - kannten alle vier Reizgase von früher her. Es zeigte sich auch, daß allen - auch Nichtchemikern - Chlorgeruch, "Schwefelgeruch" (SO_2) und "Elektrischer Geruch" (Ozon) vom Chemieunterricht in der Schule oder von anderen Gelegenheiten her bekannt waren; Nitrose war nur den Fachleuten bekannt. Da aber die Probanden vor den Versuchen über die zu prüfende Gasart nicht informiert waren, blieb die Beurteilung bezüglich der Erkennung

unbeeinflusst. Das Vermögen, die Gase wiederzuerkennen, war bei allen Versuchspersonen überraschend einheitlich, wie die im folgenden näher aufgeführten Ergebnisse zeigen.

Die Luft in der Versuchskabine wurde 22 mal pro Stunde erneuert. Diesem hohen Luftwechsel ist es zuzuschreiben, daß die Konzentrationen bei Einschleusung der Versuchspersonen, an deren Oberfläche sich das Gas adsorbierte, nur wenig abgefallen sind: bei Chlor etwa 5 %, am stärksten bei SO_2 bis zu 20 %, bei Ozon und Nitrose etwa 10 %. Dieser Abfall wurde bei der Voreinstellung einkalkuliert, da die Konzentration im Verlauf der halbstündigen Exposition praktisch nicht wieder anstieg. Es wurde immer fortlaufend analysiert, bei Nitrose mit Einzelbestimmungen in Abständen von ca. 5 min, bei Chlor, Ozon und Schwefeldioxyd mit jeweils zwei sich überschneidenden Analysen in möglichst knappen Zeitabständen. Aufgeführt sind jeweils die Durchschnittswerte der einzelnen Analysen während eines Versuches mit den größten Abweichungen. Die Differenz zwischen höchstem und niedrigstem Wert, die auf geringe Konzentrationsschwankungen und auf die übliche analytische Streuung zurückzuführend sind, betrug durchschnittlich etwa 10 %.

1) Versuche mit Chlor.

Bei Exposition in 0,044 ppm Chlor bemerkten 5 von 10 Probanden keine Veränderung, einer war sich beim Betreten des Käfigs über eine Wahrnehmung nicht schlüssig, während 4 Personen einen Geruch angaben, der jedoch zunehmend schwächer wurde und nach 1 - 24 min nicht mehr objektivierbar war. 2 der 4 geruchsempfindlichen Personen konnten das Gas sogar erkennen. Nach Austritt kehrte bei 3 von denen, die Geruch angegeben hatten, die Wahrnehmung innerhalb 1 - 5 min wieder (vgl. Tab. 4). Reizsymptome wurden, bis auf eine später näher erläuterte Ausnahme, bei dieser Konzentration nicht angegeben.

Bei der doppelten Chlorkonzentration (0,09 ppm) wurde von allen 10 Personen ein Geruch vermerkt, von 7 sogar das Gas erkannt. Mit einer Ausnahme (TH) verschwand die Wahrnehmung im Laufe der Exposition innerhalb 1 - 25 min, im Mittel nach 9 min. Bei wiederholten Geruchsproben nach Austritt kehrte der Ge-

Tab. 4. Geruchs- und Reizsymptome bei halbstündiger Einatmung geringer Chlor-konzentrationen und Änderung beim Wechsel an Normalluft.
Reizsymptome: R im Rachen, N in der Nase, A an der Augenbindehaut, G am Gaumen, H = Hustenreiz. - $\uparrow$ = Intensität zunehmend. (1/2 $\uparrow$ 2 = Wiederzutreten des Geruches 1/2 min nach Verlassen, zunehmend bis 2 min). - () Versuchspersonen mit Erkältungsercheinungen in den oberen Luftwegen.

Versuchspersonen	0,044 (0,040 - 0,048)						0,090 (0,083 - 0,097)						0,2 (0,194 - 0,224)						0,9 (0,78 - 1,02)													
	Reizsymptome						Geruch						Reizsymptome						Geruch						Reizsymptome							
	Geruch bei Betreten bemerkt	Gas erkannt	Dauer der Wahr- nehmung (min)	Wiederkehr der Wahr- nehmung nach Austritt	Zeitdauer bis zur Wie- derkehr n. Austr. (min)	Geruch (R), Nichtraucher(NR)	Geruch bei Betreten bemerkt	Gas erkannt	Dauer der Wahr- nehmung (min)	Wiederkehr der Wahr- nehmung nach Austritt	Zeitdauer bis zur Wie- derkehr n. Austr. (min)	Geruch (R), Nichtraucher(NR)	Geruch bei Betreten bemerkt	Gas erkannt	Dauer der Wahr- nehmung (min)	Wiederkehr der Wahr- nehmung nach Austritt	Zeitdauer bis zur Wie- derkehr n. Austr. (min)	Geruch (R), Nichtraucher(NR)	Geruch bei Betreten bemerkt	Gas erkannt	Dauer der Wahr- nehmung (min)	Wiederkehr der Wahr- nehmung nach Austritt	Zeitdauer bis zur Wie- derkehr n. Austr. (min)	Geruch (R), Nichtraucher(NR)	Geruch bei Betreten bemerkt	Gas erkannt	Dauer der Wahr- nehmung (min)	Wiederkehr der Wahr- nehmung nach Austritt	Zeitdauer bis zur Wie- derkehr n. Austr. (min)			
KM NR	-	-	$\emptyset$	-	$\emptyset$	-	+	2	+	1	1/2	-	+	+	2	+	1	1	N	+	20 ^x	+	1	NAR	+	+	20 ^x	+	1	1		
HW R							+	1	+	1/2		H	+	+	1	+	1		-	+					+	+						
AM R							+	2	+	1			+	+	5	+	3/4	N		+				+	+							
DH NR	+	-	1	+	5	-	+	11	+	1/2 ²	NR ¹		+	+	7	+	1 ² /3	N	+	+	30	+	1/2	NR	+	+	30	+	1/2			
WL NR	-	-	$\emptyset$	-	$\emptyset$	-	+	15	+	11/2		-	+	+	23	+	1/2	-	-	+	+	30	+	1	R	+	+	30	+	1		
TR NR	+	+	20	-	$\emptyset$	-	+	-	+	1		-	+	+	15	+	2	-	-	+	+	30	+	1	-	+	+	30	+	1		
KH NR							+	2	+	1		-	+	+	5	+	1/2 ¹	-	-	+	+	30	+	1/3	N	+	+	30	+	1		
TS R	-	$\emptyset$	-	-	$\emptyset$	-							+	-	2	+	1/2 ¹	RGH	+	+	20 ^x	+	1	NGHA	+	+	20 ^x	+	1			
TH NR	+	-	24	+	1	A ¹	-	30	+	1/2		A ¹ N	+	-	30	+	1	A ¹ N	+	+	30	+	1	NAR	+	+	30	+	1			
EH R	+	+	20	+	1	-	+	25	+	2 1/2	N	N	(²)	-	15	+	1/2	-	-	+	+	30	+	1	-	+	+	30	+	1		
AH NR							+	4	+	1		-	+	+	15	+	1/2	-	-	+	+	30	+	1	N	+	+	30	+	1		
JK R	(-	$\emptyset$	-	-	$\emptyset$	-	+	20	+	11/2		-	+	+	30	+	1	A		+	-				+	+						
HS R	-	-	$\emptyset$	-	$\emptyset$	-	+						+	-	20	+	5	ANR	+	+					+	+						
EI R	+	$\emptyset$	-	-	$\emptyset$	-	+	20	+	11/2		-	+	+	20	+	5		+	+	30	+	1	-	+	+						

x) Versuch mußte wegen unerträglicher Reize nach 20 min abgebrochen werden.

ruch nach $1/2$, längstens 2,5 min, wieder. 4 Versuchspersonen gaben Reizsymptome an den oberen Luftwegen an: Kribbeln und Stechen in der Nase, je einmal schwacher Hustenreiz (AM) und zunehmende Trockenheit im Rachen (DH).

0,2 ppm Chlor wurde von allen 13 Personen bemerkt und von 5 erkannt. Die Dauer der Wahrnehmung war mit durchschnittlich 13 min deutlich länger als bei niedrigeren Konzentrationen, die Wiederkehr des Geruches nach Ausschleusung erfolgte etwas rascher. Die Angaben über Reizwirkungen nahmen an Zahl und Stärke zu gegenüber der halben Konzentration (0,09 ppm), im einzelnen berichteten die 7 Betroffenen über leichtes Kitzeln in Nase und Rachen, was bei TS in Kratzen und Trockenheit überging und leichten Hustenreiz verursachte. Leichte Sensationen an den Augenbindehäuten wurden schon bei 3 Personen beobachtet.

Bei 1 ppm waren all diese Symptome noch verstärkt. Mehrere meiner Versuchspersonen baten mich, weiterhin keine so intensiv wirkenden Konzentrationen zu verwenden. Bis auf 3 Personen erkannten alle das Chlorgas. Eine gewisse Abschwächung des Geruches wurde allgemein angegeben, doch blieb er den ganzen Versuch über wahrnehmbar und stieg nach Austritt bei wiederholter Riechprobe innerhalb kürzester Zeit zur ursprünglichen Intensität an. Von 10 Personen waren nur noch 3 frei von Reizsymptomen. Sechsmal wurde Kribbeln und Bitzeln in der Nase vermerkt, das bei TH den Eindruck einer Schwellung des vorderen Nasenabschnittes erweckte, sowie viermal Kratzen und Trockenheit im Rachen. DH berichtete über sich stumpf anfühlende Zähne mit leichtem Metallgeschmack, TS verspürte einen leichten Druck im Kopf mit Kopfschmerzen, ein Brennen der Augenbindehaut und auf der äußeren Haut, deutlichen Geschmack, Hustenreiz sowie eine Beengung der Atmung, die sich in dem Gefühl, nicht durchatmen zu können, äußerte. Dieser Versuch wurde deshalb auch schon nach 20 min wegen Unverträglichkeit abgebrochen; der andere, gleichzeitig exponierte Proband KM empfand diese Konzentration nur als weitgehend unangenehm.

Eine Person klagte bei allen Chlorversuchen über zunehmenden Reiz der Augenbindehaut. Wir ließen ihn daher ohne Kenntnis des Vorgangs bei vollaufender Strömungsapparatur, aber ohne Chloreinströmung, den Käfig betreten; denn es

bestand die Möglichkeit, daß die kräftige Luftbewegung durch den Ventilator an der Decke unseres Würfels von sehr Empfindlichen als leichter Augenreiz empfunden werden könnte. Bei diesem Kontrollversuch blieb jedoch der Augenreiz aus, er ist demnach als echte Chlorwirkung zu deuten. Bei dem Probanden besteht allerdings eine hochgradige Überempfindlichkeit gegen Bienengift.

In zwei zusätzlichen Versuchen sollte der Einfluß auf- und abschwellender Luftfeuchte ermittelt werden. Innerhalb 50 min wurde die relative Feuchte zweimal von 56 % kurzfristig (in 12 - 13 min) auf 72 % gesteigert, die Chlorkonzentration blieb dabei unverändert. In einem Versuch wurden 3 Personen in 0,18 ppm Cl_2 exponiert, in einem anderen 2 in 0,38 ppm. Der eingeleitete Wasserdampf erhöhte die Temperatur im Versuchsraum gleichzeitig mit dem Feuchteanstieg um 1,5 bzw 2° C. Erwartungsgemäß wurde der Geruch bei beiden Konzentrationen von allen Probanden bemerkt. Bei 0,18 ppm Cl_2 schwächte der Feuchteanstieg den Geruch etwas ab, 2 Personen bemerkten ihn bei abfallender Feuchte wieder, doch ließ sich keine eindeutige Beziehung zwischen den Schwankungen der Feuchte und Wiederkehr des Geruches ermitteln. Bei der höheren Konzentration (0,38 ppm Cl_2) wurde der Geruch über die ganze Versuchsdauer wahrgenommen, die Änderungen der Luftfeuchte waren ohne deutlichen Einfluß.

In einem weiteren Versuch wurden 4 Personen bei chlorfreier Strömung eingeschleust und kontinuierlich steigenden Konzentrationen bis zu 1,8 ppm ausgesetzt. Fortlaufend entnommene Analysen geben den Anstieg der Chlorkonzentration wieder (Abb. 3). Erste Geruchswahrnehmung trat bei den einzelnen Probanden nach 31 min (0,3 ppm), 35 min (0,32 ppm), 44 min (0,4 ppm) und 48 min (0,46 ppm) auf, die beiden letzteren hatten schon kurz zuvor vorübergehend leichte Geruchssensationen empfunden. Der Geruch verstärkte sich mit fortlaufender Versuchsdauer. Ab 0,3 ppm trat bei 3 Stechen im Rachen auf, bei einem bereits bei 0,36 ppm Schnürgefühl, er bezeichnete 0,42 ppm als Grenze des Zumutbaren. 1,06 ppm wurden von allen als "sehr starker Geruch" bezeichnet, 1,4 ppm lösten bei einem leichtes Halsweh, substernale Schmerzen und Konjunktivalreiz aus, bei einem anderen leichten Kopfschmerz. - Nach Austritt an Normalluft verstärkte sich der Geruch bei jeder Geruchsprobe (30 sek-Abstände), bei einem trat nach 1 min, bei den anderen nach 3 min keine Steigerung der Intensität mehr ein.

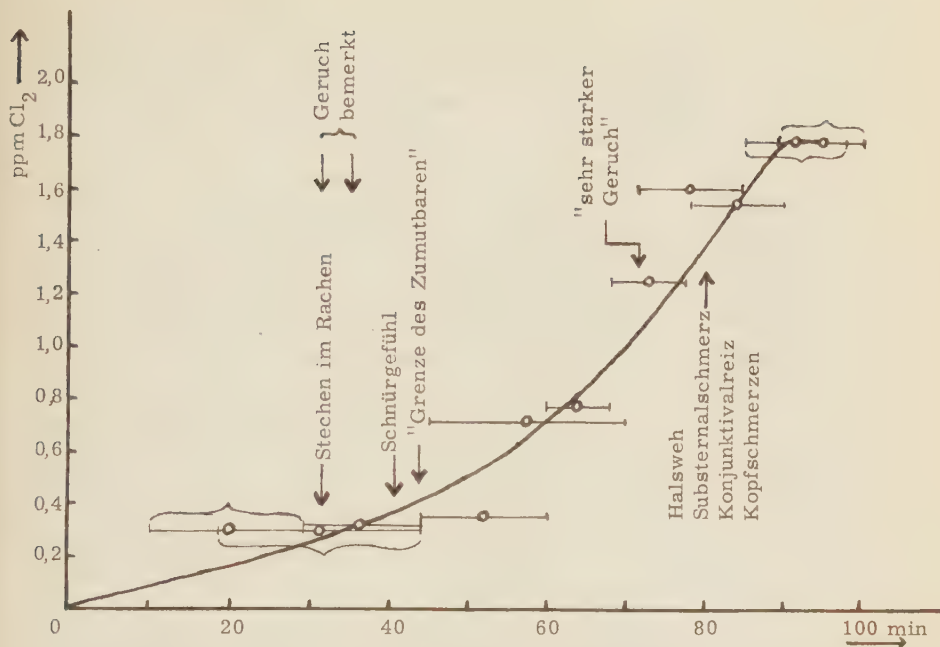


Abb. 3. Exposition von 4 Personen in steigenden Chlor-Konzentrationen, Analysenbefunde und Symptome. - —○— Zeitdauer der Entnahme von Gas-Luftgemisch mit Analysenergebnis, als Mittelwert angenommen.

Die Geruchsschwelle für Chlor liegt demnach bei etwa 0,04 ppm, ab 0,08 ppm wird es von allen Versuchspersonen gerochen, ab 0,1 ppm als Chlorerkannt. Bei langsamem "Einschleichen" kann die Geruchsschwelle aber auf ein Mehrfaches erhöht werden. Geringe Irritation in Nase und Rachen tritt bei Empfindlichen schon ab 0,1 ppm auf, bei 1 ppm spürt die Mehrzahl lästige Symptome vor allem in der Nase, aber auch im Rachen, z. T. auch an den Augenbindehäuten. 1 ppm ist sehr lästig und für Dauereinwirkung nicht mehr zumutbar. Eine geringe Gewöhnung an den Geruch tritt bei niedrigen Konzentrationen (unter 1 ppm) auf, nicht aber an die Reizsymptome, die sich mit andauernder Exposition in gleichbleibenden Konzentrationen eher verstärken. Änderungen der Luftfeuchte haben keinen wesentlichen Einfluß auf Geruchswahrnehmungen und Reizsymptome.

2) Versuche mit Schwefeldioxyd.

Bei Schwefeldioxyd wurden nur drei Konzentrationen an 12 Personen auf Geruchs- und Reizsymptome überprüft.

Bei der niederen Konzentration von 0,5 ppm (vgl. Tab. 5) konnten 3 Personen schon eindeutig, eine nur unsicher einen Geruch feststellen, der nach 5 - 15 min nicht mehr bemerkt wurde; TS hat das Gas sogar am Geruch erkannt. 2 Personen, die häufig mit verschiedenen Gasen in Berührung kamen, erkannten das Schwefeldioxyd selbst in dieser starken Verdünnung, ohne daß ein typischer Geruch aufgetreten wäre, sofort am charakteristischen Geschmack beim zweiten oder dritten Atemzug durch den Mund. 2 weitere Personen verspürten ebenfalls "Metallgeschmack", konnten aber keine genaueren Angaben machen. Andere Wahrnehmungen als Geruch oder Geschmack wurden nur von 1/3 der Probanden berichtet: Trockenheit und Kratzen im Hals, ganz leichter Hustenreiz und Druckgefühl beim Schlucken.

Die besondere Symptomatologie nach Schwefeldioxydeinwirkung erforderte einen etwas abgewandelten Modus zur Prüfung auf Wiederkehr des Geruches nach Expositionsende: Wir hielten die Versuchspersonen an, je drei tiefe Atemzüge durch Mund und Nase zu nehmen, da selbst bei relativ hoher SO_2 -Konzentration keinerlei Änderungen in der Wahrnehmung bemerkbar waren, weil normal durch die Nase geatmet wurde. Nur ein Proband bemerkte nach Ausschleusung aus 0,5 ppm SO_2 wieder geringen Geruch.

1,1 ppm SO_2 bemerkten 7 von 12 Personen, vorwiegend als Geruch und Geschmack, je eine empfand nur Geschmack oder Geruch. 2 gaben an, der Geruch habe über die ganze Versuchszeit bestanden, aber auch sie wie alle anderen legten noch während der Exposition schriftlich nieder, daß es schwer sei, Geruch und Geschmack zu trennen, da anfänglich der Geruch schwächer und allmählich vom Geschmack überlagert wird; im Zwischenstadium sind die Wahrnehmungsqualitäten nicht einwandfrei zu trennen. Das Gas wurde schon von 4 Personen erkannt, ebenso der typische Geschmack. Die "Reizsymptome" an Zunge und Gaumen bei AM und z. T. auch bei TS waren auf den SO_2 -Geschmack zurückzuführen; 3 Personen be-

richteten von Kratzen und Trockenheit im Rachen, 2 von Reizung der Nasenschleimhaut, bei TS ähnlich einem Schnupfen mit beengter Nasenatmung und Bronchialreiz, sowie Kopfschmerzen in der Schläfengegend. - Nach Austritt trat der Geruch schon bei der ersten Probe bei 4 Personen wieder auf, alle anderen konnten innerhalb 3 min nichts feststellen.

Der Geschmack nach SO_2 kann offenbar lange nachwirken: Ein Proband hatte bei 1,1 ppm keine besonderen Erscheinungen an Nase und Mundhöhle registriert; das bald darauf eingenommene Mittagssmahl war aber durch einen Metallgeschmack überlagert, der auch am Nachmittag noch verspürt wurde.

2,6 ppm wurden von 10 von 12 Probanden durch den Geruch wahrgenommen und von 5 als SO_2 , von einem weiteren am Geschmack erkannt. 2 bemerkten überhaupt nichts, einer war sich nicht schlüssig. Bei allen, die irgendetwas wahrnahmen, blieb diese Wahrnehmung die ganze Versuchszeit über bestehen. Während der Geruch im Lauf der Exposition gleich blieb oder fortlaufend gering abfiel, hat der Geschmack langsam aber konstant zugenommen. Zungen-, Gaumen- und Rachenreize standen im allgemeinen in zeitlichem Zusammenhang mit dem Auftreten von SO_2 -Geschmack. In einzelnen Fällen wurde Trockenheit im Rachen angegeben, z. T. auch leichte Schluckbeschwerden und geringer, nicht zwingender Hustenreiz. 6 Versuchspersonen hatten Reizsymptome an den Nasenschleimhäuten, einer klagte über leichte Kopfschmerzen nach 20 min Exposition. Bei Geruchsproben nach Ende der Exposition kehrte der Geruch bei 9 von 12 innerhalb einer min wieder, allerdings erst nach mehreren tiefen Inspirationen durch den Mund, wobei sich der Geschmack gleichzeitig verstärkte; einer, der im Versuch nie etwas gerochen hatte, bemerkte nach Austritt lediglich Geschmacksverstärkung.

Zwei weitere Versuche dienten der Klärung der Frage, ob Geruchs- und Geschmackswahrnehmungen durch rasch auf- und abschwellende Luftfeuchte verändert werden. Das Versuchsschema entsprach dem schon bei Chlor geschilderten Vorgang: Bei gleichbleibender SO_2 -Konzentration - im analytischen Durchschnitt 1. Versuch 1,17 ppm (1,14 - 1,21 ppm), 2. Versuch 0,96 ppm (0,92 - 1,05 ppm) - wurde die relative Feuchte je zweimal innerhalb 13 - 20 min von 50 % auf 69 % und von 52 % auf 70 % gesteigert. 3 Personen wurden 65 min und 3 weitere 45 min ex-

poniert. Von diesen 6 Personen bemerkten 3 keinerlei Veränderung mit dem Feuchteanstieg, die anderen gaben eine geringgradige Verstärkung des typischen Geschmacks an, bei Abfall wieder entsprechende Verminderung und Gefühl der Trockenheit im Rachen, zweimal wurde dabei der Geruch schwach verstärkt empfunden. Eine nennenswerte Verstärkung der SO_2 -Wirkung durch hohe Luftfeuchte ist danach nicht aufgetreten.

3 Personen wurden steigenden Konzentrationen ausgesetzt, der SO_2 -Gehalt stieg innerhalb 50 min von Null auf 5 ppm an (Abb. 4). Erstes Symptom war der typische Geschmack, der erstmals von einem Probanden bei 0,25 ppm, vom nächsten bei 0,5 ppm vermerkt wurde, Geruch trat erst bei 0,5 und 1,2 ppm auf; der dritte hatte keinen Geschmack, erkannte aber das Gas bei 2,6 ppm am stechenden Geruch. Eine Versuchsperson empfand ab 4 ppm schwer zu unterdrückenden Hustenreiz, ab 4,7 ppm war die Einatmung für alle unangenehm und wurde als für längere Zeit unerträglich bezeichnet. Bei zunehmendem Geschmack traten noch bei 5,0 ppm bei allen Exponierten Stechen in Nase und Rachen mit Husten und Stirnkopfschmerzen auf, so daß der Versuch nach insgesamt 50 min (bei 5 ppm) abgebrochen wurde. Bei Geruchspuben nach Verlassen der Kabine nahm der Geruch innerhalb 1 min deutlich zu.

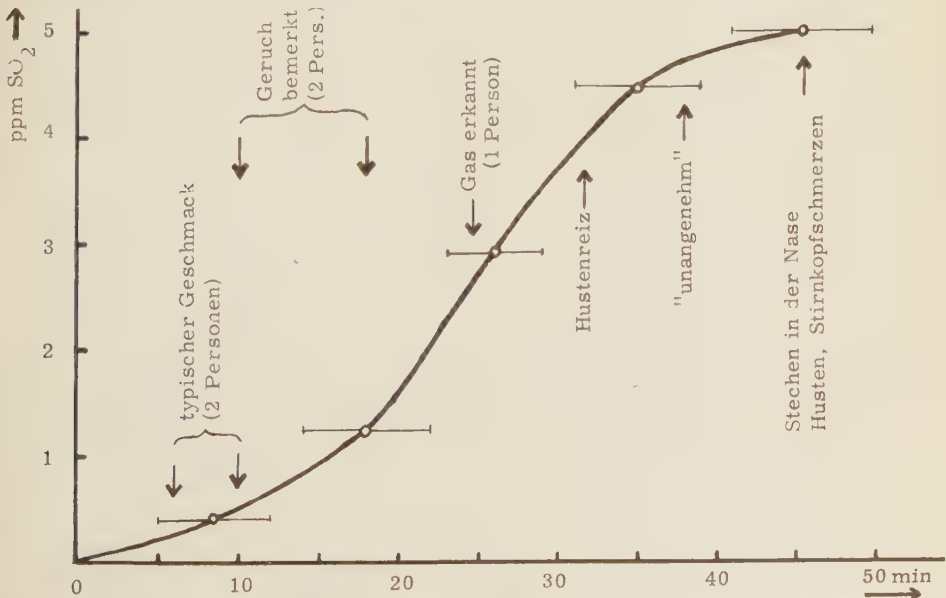


Abb. 4. Exposition von 3 Personen in steigenden Schwefeldioxydkonzentrationen. Analysenbefunde und Symptome. Vgl. auch Erklärung Abb. 3

Faßt man die Ergebnisse zusammen, so liegt die Geruchsschwelle für SO_2 etwa bei 0,5 ppm, 1,1 ppm werden von 3/4 der Probanden, 2,6 ppm von allen gerochen oder geschmeckt und als Schwefeldioxyd erkannt. 2,4 - 3 ppm sind bei halbstündiger Exposition unangenehm, 5 ppm sehr lästig. Bei langsam anschwellender Konzentration wird der Geruch erst bei etwa der doppelt so hohen Konzentration wahrgenommen, die Geschmacksschwelle bleibt aber unverändert; damit ist die Schnellgewöhnung bei SO_2 -Einwirkung nur gering. Wirkt eine gleichbleibende Konzentration längere Zeit ein, so geht die anfängliche Geruchswahrnehmung allmählich in Geschmacksempfindung über. Änderung der Luftfeuchte hat keinen sicheren Einfluß auf Geruch und Geschmack.

3.) Versuche mit Ozon.

Die Versuchsserie mit Ozon bereitete besondere Schwierigkeiten. Es werden noch Konzentrationen von wenigen Hundertstel eines ppm gerochen, deren analytische Erfassung trotz der zuverlässigen Jodidmethode insofern problematisch wird, als mehrere Stunden für die Umsetzung einer sicher bestimmbar Reagenzmenge benötigt werden. Wir beschränkten uns daher auf 0,02 ppm O_3 als niedrigste Konzentration. Die Proberahmen dauerten hier 5 - 7 Std; da die Strömungswerte in der Mischapparatur sowie die Spannung im Ozonisator konstant blieben, können die Analysenwerte als zuverlässig gelten, zumal Parallelbestimmungen, die sich zeitlich überschneiden, identische Werte lieferten.

0,02 ppm Ozon wurden von 9 von 10 exponierten Personen sofort bei Betreten des Käfigs gerochen (vgl. Tab. 6) und als "elektrischer Geruch", von Erfahrenen als Ozon angesprochen. Der Geruch schwächte sich rasch ab und war nach 1/2 - 12 min, im Durchschnitt nach 5 min nicht mehr wahrnehmbar. Andere Symptome wurden nicht angegeben. Nach Ende der Exposition kehrte der Geruch schon bei der ersten Geruchsprobe wieder, was auch bei den höheren Konzentrationen immer der Fall war und deshalb in der Tabelle nicht eigens aufgeführt wurde.

Tab. 6. Geruchs- und Reizsymptome bei halbstündiger Einwirkung geringer Ozon-Konzentrationen. Wiederkehr der Wahrnehmung nach Austritt: s. S. 36.
Reizsymptome: N in der Nase; R im Rachen; A an der Augenbindehaut; G am Gaumen; K = Kopfschmerzen; H = Hustenreiz. - ↑ = Intensität zunehmend.

ppm O ₃		0, 02				0, 05				0, 11				0, 5			
(min-max)		(0,017-0,022)				(0, 032 - 0, 078)				(0, 105 - 0, 114)				(0, 36 - 0, 67)			
Versuchspersonen	Raucher(R), Nichtraucher(NR)	Geruch			Reizsymptome	Geruch			Reizsymptome	Geruch			Reizsymptome	Geruch			Reizsymptome
		Geruch bei Betreten bemerkt	Gas erkannt	Dauer der Wahrnehmung (min)		Geruch bei Betreten bemerkt	Gas erkannt	Dauer der Wahrnehmung (min)		Geruch bei Betreten bemerkt	Gas erkannt	Dauer der Wahrnehmung (min)		Geruch bei Betreten bemerkt	Gas erkannt	Dauer der Wahrnehmung (min)	
WL	NR	+	+	12	-	+	+	25	A	+	+	25	R	+	+	30	R
KM	NR					+	+	3	-	+	+	26	-	+	+	30	-
EH	R	+	+	10	-	+	+	27	-	+	+	30	-	+	+	30	R
W	R	+	+	2	-	+	+	2	-	+	+	15	-	+	+	30	N
AM	R	+	+	4	-	+	+	30	-	+	+	30	-	+	+	30	NK
GB	NR	+	+	3	-	+	+	15	-	+	+	20	-	+	+	30	G
AH	NR	+	+	3	-	+	+	10	-	+	+	15	-	+	+	30	-
DH	NR	+	+	1	-	+	+	6	N	+	+	25	R	+	+	30	NR
TR	NR	+	+	10	-	+	-	20	-	+	-	25	-	+	+	30	-
KB	NR					+	+	6	-	+	+	6	-				
EI	R	-	-	Ø	-	-	-	Ø	H	+	-	30	-				
HR	R					+	+	10	-					+	+	30	-
TS	R	+	+	1/2	-	+	+	15	-								
NH	R					+	+	10	-								

Bei 0,05 ppm O_3 , die 13 von 14 Probanden bemerkten, wurde der Geruch als deutlich stärker angesprochen, das Gas wurde von allen erkannt. Entsprechend der höheren Konzentration dauerte die Geruchswahrnehmung länger an und zwar 1 - 30 min, durchschnittlich 13 min. Von einem wurde leichtes Prickeln in der Nase angegeben, ein anderer spürte Trockenheit im Hals, ein dritter leichte Reizung der Augenbindehaut.

0,11 ppm haben alle 11 Personen wahrgenommen, erkannt haben es 9. Der Geruch dauerte wiederum länger an, im Durchschnitt 22 min, 3 spürten ihn über die volle Expositionszeit. In keinem Fall wurde die Konzentration bei halbstündiger Exposition als unangenehm oder lästig empfunden, obwohl 2 Probanden leichte Trockenheit im Rachen verspürten.

Bei 0,5 ppm erkannten alle 10 Personen das Gas sofort am kräftigen Geruch, der über die ganze Versuchszeit anhielt, wenn auch mit langsam sich abschwächender Intensität. Wenn diese Konzentration vereinzelt auch etwas unangenehme Reizsymptome auslöste, wurde sie doch nicht als lästig bezeichnet. 3 Personen verspürten geringe Reizung der Nasenschleimhäute, 3 Kratzen im Rachen, das bei einem zunahm, einer gab an, die Zähne seien etwas stumpf und an der Gesichtshaut um Bart und Kinn träte Prickeln auf, einer hatte einen leicht süßlichen Geschmack, ein anderer klagte über geringe Kopfschmerzen.

3 Versuchspersonen wurden über 50 min einer Ozonkonzentration von 0,07 ppm ausgesetzt bei zweimaligem Anstieg der Luftfeuchte von 48 % auf 66 % relative Feuchte. Es trat keinerlei Änderung der Geruchsintensität auf, noch machten sich sonstige Symptome bemerkbar.

Zur Prüfung, ob erhöhter Wasserdampfgehalt die Ozonkonzentration beeinflusst, führten wir einen Versuch bei 0,2 ppm O_3 unter identischen Strömungsbedingungen wie oben durch, aber ohne daß Versuchspersonen die Kabine betraten. Die Zumischung von Wasserdampf wurde jeweils über 120 min ausgedehnt, um genügend Zeit für Probenahmen zu gewinnen. Bei konstanter Ozonbeimischung ist die Gaskonzentration bei 67 % gegenüber 47 % rel. Feuchte unverändert geblieben.

3 Probanden wurden in einem zusätzlichen Versuch steigenden Ozonkonzentrationen ausgesetzt. Der Gasgehalt stieg von Null innerhalb 100 min auf 1,14 ppm kontinuierlich an (Abb. 5). Bemerkenswerterweise wurde der Geruch trotz stetig steigender Konzentration zunächst nur alternierend wahrgenommen, von einem erstmals bei 0,02 ppm, vom zweiten bei 0,03 ppm, vom dritten erst bei 0,06 ppm. Selbst bei 0,17 ppm schwand der Geruch noch kurzzeitig. In der Folge nahm die Intensität zu, wurde aber als wellenförmiger Anstieg vermerkt. Die Geruchsqualität änderte sich etwas, einer beschrieb ihn als fade und an frisch getrocknete Wäsche auf der Rasenbleiche erinnernd. Bei 0,28 ppm leichtes Kribbeln in der Nase und deutliche Trockenheit im Rachen, bei 0,39 ppm schon etwas unangenehm, ab 0,54 ppm leichtes Schnürgefühl im Rachen und geringes Prickeln an den Konjunktiven, bei 0,58 ppm erstmals Hustenreiz. Ab 0,61 ppm aber wieder alle Symptome mit nachlassender Intensität, bei 0,9 ppm dann Niesreiz und ge-

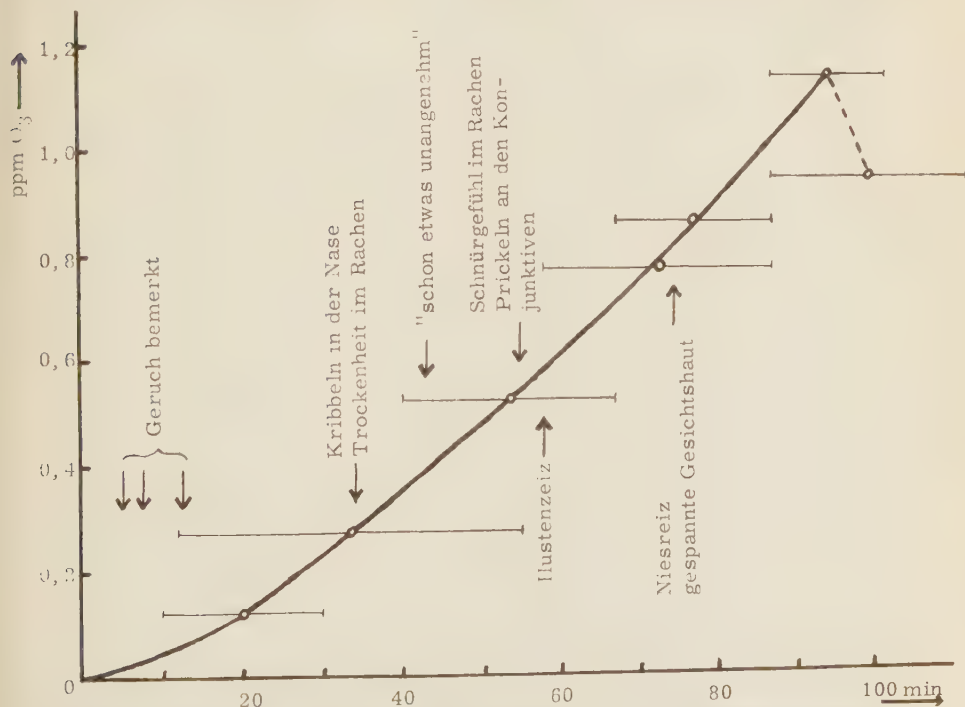


Abb. 5. Exposition von 3 Personen in steigenden Ozon - Konzentrationen, Analysenbefunde und Symptome. - Während der letzten Analyse (87 - 112 min) verließen die Probanden die Kabine; der Durchschnittswert liegt daher tiefer als die tatsächliche Endkonzentration. - Vgl. auch Erklärung Abb. 3.

spannte Gesichtshaut. Der Geruch war schon sehr stark. Beim Austritt an Normalluft berichteten zwei übereinstimmend, es röche nach Schornsteinfeger; fortlaufende Geruchsproben der Endkonzentration brachten starken Ozongeruch, ein Vergleichsmaß war schwer anzugeben.

Faßt man die Ergebnisse der Versuche mit Ozon zusammen, so liegt die Geruchsschwelle unter 0,02 ppm; sie konnte aus methodischen Gründen nicht ermittelt werden. Der Geruch schwächt sich bei längerer Einwirkung rasch ab und wird erst bei 0,5 ppm länger als eine halbe Stunde gerochen; bei dieser Konzentration treten auch leichte Reizsymptome vor allem in der Nase und im Rachen auf. Bei langsam anschwellender Konzentration kann die Geruchsschwelle unterlaufen werden, hier ist die Endkonzentration von 1 ppm lästig, aber noch nicht unerträglich. Hohe Luftfeuchte hat keinen Einfluß auf die Geruchsintensität.

4) Versuche mit nitrosen Gasen.

0,12 ppm wurden von 3/8 (vgl. Tab. 7), 0,22 ppm von 8/13 gerochen, 0,42 ppm sowie 4 ppm von allen Probanden. Von allen sicher erkannt wurde das Gas aber erst bei 4 ppm, bei 0,42 ppm nur von der Hälfte, bei 0,22 ppm nur von 1/5 der Versuchspersonen. Der Geruch schwächt sich aber sehr rasch ab, selbst bei 0,42 ppm wird er maximal 3 min wahrgenommen, bei 4 ppm längstens 10 min. Die Zeitdauer der Geruchswahrnehmung nahm - weitgehend unabhängig von der einwirkenden Konzentration - mit der Zahl der Expositionen ab, d.h. je öfter jemand im Versuch war, umso schneller schwand der Geruch.

Dieses bemerkenswerte Phänomen gilt ebenso für Reizerscheinungen an den oberen Atemwegen. Wie bereits im methodischen Teil ausgeführt, absolvierten die Probanden die Versuche nicht in gleichmäßig steigender Konzentrationsreihe, sondern wurden in willkürlichem Wechsel bald hohen, bald niedrigen Konzentrationen ausgesetzt. Zunächst ergab sich dabei überhaupt kein Zusammenhang zwischen Höhe der NO_2 -Konzentrationen und Stärke der Reizsymptome, Wiederholungen von Versuchen in gleichen Konzentrationen führten zu abweichenden Ergebnissen. Die abschließende Übersicht ließ dann aber erkennen, daß die Reizsymptome bei

Tab. 7. Geruchs- und Reizsymptome bei halbstündiger Einwirkung geringer Konzentrationen von nitrosen Gasen und Änderungen beim Wechsel an Normalluft. - Reizsymptome: R im Rachen; N in der Nase; G am Gaumen; H = Hustenreiz.

ppm NO ₂ (min-max)		0,12 (0,10 - 0,15)					0,22 (0,16 - 0,28)					0,42 (0,39 - 0,46)					4 (3,0 - 4,2)				
Versuchspersonen		Raucher (R), Nichtraucher(NR)					Reizsymptome					Geruch					Reizsymptome				
		Geruch					Geruch					Geruch					Geruch				
		Geruch bei Betreten bemerkt	Gas erkannt	Dauer der Wahrnehmung (min)	Wiederkehr der Wahrnehmung nach Austritt	Zeitdauer bis zur Wiederkehr n. Austr. (min)	Geruch bei Betreten bemerkt	Gas erkannt	Dauer der Wahrnehmung (min)	Wiederkehr der Wahrnehmung nach Austritt	Zeitdauer bis zur Wiederkehr n. Austr.(min)	Geruch bei Betreten bemerkt	Gas erkannt	Dauer der Wahrnehmung (min)	Wiederkehr der Wahrnehmung nach Austritt	Zeitdauer bis zur Wiederkehr n. Austr. (min)	Geruch bei Betreten bemerkt	Gas erkannt	Dauer der Wahrnehmung (min)	Wiederkehr der Wahrnehmung nach Austritt	Zeitdauer bis zur Wiederkehr n. Austr. (min)
GB NR	+	-	5	+	1/2	-	+	-	15	+	1/2	(+)	-	+	1 1/2	G	+	-	5	+	1 1/2
AH NR	-	-	ø	-	ø	-	+	-	10	+	3/4	(+)	-	+	1 1/2	-	+	-	10	+	1/2
HR NR	-	-	ø	-	ø	-	+	-	2	+	3/4	(+)	-	+	1 1/2	R	+	-	5	+	1/2
AM R	+	-	10	-	ø	-	-	-	ø	+	1/2	+	3	+	1	RH	+	-	6	+	1
HW R	-	-	ø	-	ø	R	-	-	5	+	1/2	+	-	2	+	1/2	+	+	3	+	3/4
KH NR	-	-	ø	-	ø	R	+	-	1	+	1/2	+	2	+	1/2	GR	+	+	10	+	1/2
WL NR	-	-	ø	-	ø	R	+	+	1	+	1/2	+	2	+	2	RG	+	+	5	+	1/2
TS NR	+	+	1/2	-	ø	G	+	+	1	-	ø	+	+	2	-	RGN	+	+	4	+	1 1/2
KM NR	-	-	-	-	-	-	-	-	ø	-	ø	+	+	1	-	-	+	+	5	+	1/2
HS R	-	-	-	-	-	-	-	-	ø	-	ø	+	+	1	+	-	+	+	5	+	1/2
JK R	-	-	-	-	-	-	-	-	ø	-	ø	+	-	1	+	-	+	-	5	+	3/4
TR NR	-	-	-	-	-	-	-	-	ø	-	ø	+	-	1	+	-	+	-	5	+	3
DH NR	-	-	ø	-	ø	-	+	+	1	+	1/2	+	+	1	+	RN	+	+	10	+	1/2
		Reizsymptome					Reizsymptome					Reizsymptome					Reizsymptome				

x) Versuch gestört durch teilweise Überlagerung mit einem Fremdgeruch, der durch Experimentierfehler in die Kabine gelangte.

jeder Exposition schwächer wurden und schließlich ganz ausblieben. Im einzelnen wurden wahrgenommen: Rauigkeit und Trockenheit im Rachen bis zum Gefühl des "Abgeschnürtseins", vereinzelt Metallgeschmack,

Das Riechvermögen, das schon bald nach Expositionsbeginn verloren geht, kehrt aber sehr bald nach Austritt an Normalluft wieder, das längste beobachtete Intervall waren 3 min.

Die schnelle Gewöhnung an Geruch und Reizwirkungen auch in hohen NO_2 -Konzentrationen fand eine klare Bestätigung bei zwei Versuchen mit von Null ansteigenden Konzentrationen. Bei einer Sitzung wurden 3 Personen 35 min lang von Null auf 15 ppm NO_2 , in einer weiteren ebenfalls 3 Personen in von Null innerhalb 54 min auf 27 ppm NO_2 ansteigenden Konzentrationen ausgesetzt (Abb. 6). Nur eine Person berichtete überhaupt von irgendwelchen Wahrnehmungen: bei 0,5 ppm Metallgeschmack, der sich allmählich verstärkte, ab 1,5 ppm geringe Trockenheit im Rachen, bei 4 ppm etwas Schnürgefühl. Mit zunehmender Konzentration wurden diese Wahrnehmungen aber wieder geringer. Bei 16 ppm trat ganz kurzfristig (etwa 1 min lang) ein atypischer, schwer zu definierender Geruch auf, der am ehesten an feuchte, schmutzige Wäsche oder alte Waschlauge erinnerte. Bei 25 ppm ganz leichtes Stechen in der Nase, Rachensymptome nur noch ganz schwach, Geschmack verschwunden. - Erst 6 - 8 min nach Rückkehr an Normalluft wurde bei Geruchsproben der Endkonzentration (27 ppm) ein atypischer, an Hallenbadatmosphäre erinnernder Geruch wahrgenommen. - Bei raschem Konzentrationsanstieg (Abb. 6 gestrichelte Kurve) wird Nitrose aber ab 12 ppm gerochen.

In zwei weiteren Versuchen mit je 2 Personen bei 1,2 ppm NO_2 und zweimal von 55 % auf 78 % anschwellender Feuchte waren die Befunde wesentlich von denen bei Versuchen dieser Art mit anderen Gasen verschieden und seien deshalb hier ausführlicher geschildert. Beim ersten Kontakt mit der Nitrose-Atmosphäre trat der typische Geruch auf, verschwand aber - wie bei den anderen Versuchen schon beschrieben - innerhalb weniger Minuten. Mit dem ersten Anstieg der Feuchte kehrte der Geruch zurück und wurde, bis der Gipfel an Feuchtegehalt erreicht war, sogar stärker als zuvor. Dabei wurde leichter, aber deutlicher Rachenreiz verspürt. War der Gipfel an Luftfeuchte überschritten, so schwanden Geruch und

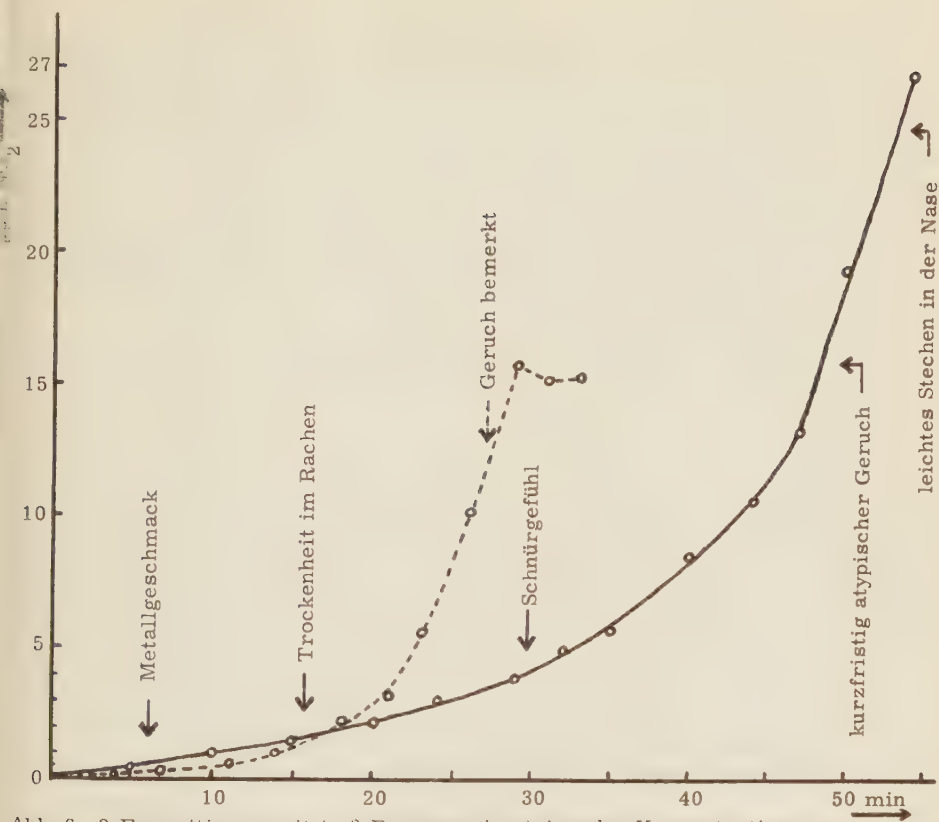


Abb. 6. 2 Expositionen mit je 3 Personen in steigenden Konzentrationen von nitrosen Gasen; Analysenbefunde und Symptome.

Reizsymptome sehr rasch. Bei erneutem Feuchteanstieg kehrten sie in gleicher Stärke wieder. Nach Ende der Exposition wurde die Normalluft etwas anders empfunden als sonst, ohne daß eine nähere Charakterisierung möglich gewesen wäre.

Aus unseren Versuchen mit Nitrose ergibt sich also, daß die Geruchsschwelle bei 0,1 ppm liegt, wenn man aus Normalluft sofort das Gas-Luftgemisch in voller Höhe einatmet. Selbst bei hohen Konzentrationen um 5 ppm schwindet der Geruch schon innerhalb weniger Minuten, längerer Aufenthalt ist nicht unangenehm. Geringe Reizsymptome an den oberen Luftwegen bei erstmaligem Kontakt mit dem Gas schwächen sich bei wiederholten Expositionen immer mehr ab und verschwin-

den schließlich ganz. Läßt man Nitrosekonzentrationen von Null genügend langsam (innerhalb 54 min) auf Werte bis zu 27 ppm ansteigen, so kann die Geruchsschwelle, ebenso die Reizschwelle vollständig "unterwandert" werden. Erhöhung der Luftfeuchte verstärkt die Reizsymptome, ein bereits abgeklungener Geruch kehrt wieder.

Eine vergleichende Auswertung aller Versuche nach den Rauchgewohnheiten ergibt, daß Raucher weder im Geruchsvermögen noch hinsichtlich der Reizsymptome sich von Nichtrauchern unterscheiden.

Diskussion.

Die Bewertung von Angaben über die Erscheinungen bei Einatmung geringer Reizgaskonzentrationen wird immer problematisch sein. Dies gilt für die Bedingungen der Praxis - etwa wenn über Belästigungen oder Schadensfälle entschieden werden soll - ebenso wie für das Experiment am Menschen, wie es in dieser Arbeit durchgeführt wurde. Einige Symptome der Reizgaseinwirkung dürfen aber als objektiv und reproduzierbar angenommen werden, wenn man Unvoreingenommenheit der Versuchspersonen voraussetzt. Hierzu zählt in erster Linie die Geruchsschwelle; Gasgeruch wird entweder wahrgenommen oder nicht. Ebenso sind definitive Reizerscheinungen wie Stechen in der Nase oder Reizung an den Augenbindehäuten, ferner Hustenreiz als verlässliche Angaben anzusehen. Gefühl der Trockenheit im Schlund, Änderung des Geschmacks, Schnürgefühl und ähnliche Berichte können aber bereits subjektiv überlagert sein. Die Beurteilung der Stärke solcher Symptome oder gar die Angabe von Grenzwerten, bei denen der Aufenthalt als unangenehm, lästig oder unerträglich empfunden wird, ist zwangsläufig von Mensch zu Mensch sehr verschieden. Da aber für die Beantwortung der dieser Arbeit gestellten Frage gerade aus solchen Angaben ein Maßstab gefunden werden mußte, haben wir auf unsere Versuchspersonen bei der Erläuterung des Zweckes der Experimente keinen Einfluß genommen und sie aus freiem Ermessen urteilen lassen.

Unsere Versuchsanordnung, bei der konstante Gas-Luftgemische einwirkten, die mit hoher Wechselrate erneuert wurden, kann natürlich nicht den Bedingun-

gen der Praxis entsprechen. Im freien Gelände werden fast immer wechselnde Konzentrationen auftreten. Solche Schwankungen sind aber von vielen Faktoren abhängig, von denen die meteorologischen Bedingungen die wohl größte Bedeutung besitzen; das Wetter ist aber eben nicht reproduzierbar. Um feste Bezugswerte für die Beurteilung an der Hand zu haben, benötigt man standardisierte Bedingungen, die in unseren Versuchen eingehalten wurden.

Die Geruchsschwellen pendeln bei allen vier Gasen entsprechend der verschiedenen Geruchsempfindlichkeit innerhalb eines größeren Personenkreises nicht unerheblich.

Für Chlor ist die Schwankungsbreite relativ gering, 0,05 ppm werden etwa von der Hälfte, 0,1 ppm aber schon von allen gerochen. Damit liegen unsere Werte aber noch erheblich unter der Angabe von TACHIROW (1957), der für empfindliche Personen 0,27 ppm als Geruchsschwelle fand. Die Originalarbeit des russischen Autors war uns nicht zugänglich, aus dem Referat ist die Prüfungsmethodik ebensowenig ersichtlich wie das von ihm benutzte Analysenverfahren. Es kann sein, daß die Geruchsschwelle bei nur kurzzeitiger Riechprobe höher liegt als bei fortlaufender Einatmung, wie dies bei unserer Anordnung der Fall war. Möglicherweise ergeben sich auch Differenzen in den Bestimmungsmethoden. Da bei unseren Versuchen die Analysenergebnisse mit den nach der Chlordosierung kalkulierten Konzentrationen hinreichend übereinstimmen, besteht kein Grund, an unserem Befund zu zweifeln. Die älteren Angaben von HENDERSON u. HAGGARD (1943) sowie FAIRHALL (1949), die 3,5 ppm als Schwelle nennen, sind sicher falsch.

Für Schwefeldioxyd stimmen unsere Schwellenwerte (0,5 - 2,6 ppm) mit mehreren Voruntersuchern gut überein. (HOLMES u. Mitarb. 1915; JOHNSTONE 1942; THOMAS u. Mitarb. 1943).

Für Ozon konnten wir einen Grenzwert nicht ermitteln, aber die Angaben von WITHERIDGE u. YAGLOU (1939) insofern bestätigen, als 0,02 ppm sicher gerochen werden.

Nitrose Gase wurden von unseren Probanden schon ab 0,1 ppm gerochen. Die wenigen Angaben des Schrifttums über Geruchsschwellen liegen um eine Zehnerpotenz höher, teilweise sogar um 1 1/2 Größenordnungen. Der Grund dafür liegt sehr wahrscheinlich in der sehr raschen Gewöhnung an den Nitrosegeruch selbst in relativ hohen Konzentrationen. LÜTGE hat kürzlich Versuchspersonen 2 Std lang 20 ppm nitrose Gase unter gleichen Bedingungen wie in den hier berichteten Versuchen einatmen lassen, auch dabei verschwand der Geruch schon nach 5 - 10 min. In unserem Versuch mit Exposition in steigenden Konzentrationen wurde der typische Geruch selbst beim Spitzenwert von 27 ppm nicht wahrgenommen. Bei der Ermittlung des Schwellenwertes für diese Gasart ist daher die Prüfungsmethodik von entscheidender Bedeutung. Prüft man etwa den Geruch in einem Fabrikgelände bei gleichzeitiger analytischer Kontrolle der Nitrosekonzentration, wie dies offenbar von anderen Autoren (PATTY 1949; Hygienic Guide Series 1956) getätigt wurde, so können sich sehr hohe Werte ergeben.

Die Gewöhnung an den Geruch ist für die von uns geprüften vier Reizgase ganz unterschiedlich stark. Die Durchschnittswerte der Dauer von Geruchswahrnehmung in unseren Versuchen sind für verschiedene Konzentrationen von Chlor, Ozon und Nitrose in Tab.8 aufgeführt. Der Geruch von Schwefeldioxyd weicht, wie im Versuchsteil näher ausgeführt, allmählich einem zunehmenden Geschmack, so daß bei diesem Gas von einer Gewöhnung nicht mehr gesprochen werden kann. Danach ist die Gewöhnung an Nitrose als außerordentlich stark, an Chlor und Ozon als vergleichsweise mäßig zu bezeichnen.

Tab.8 Zeitdauer bis zum Schwinden des Geruches.
(Durchschnittswerte in min von je 10 - 14 Personen).

ppm	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	4	20
Chlor	-	6,5	11,2	13	-	>30	-	-
Ozon	5	13	22	-	>30	-	-	-
Nitrose Gase	-	-	1,5	3	1,5	-	6	5-10 ^{x)}

x) übernommen von LÜTGE

Für die Diskussion von maximalen Immissionskonzentrationen ist es wichtig, das Verhältnis der Geruchsschwelle zu der Konzentration zu kennen, die als unangenehm oder belästigend empfunden wird. Eine Zusammenstellung der in unseren Versuchen mit gleichbleibenden und steigenden Konzentrationen ermittelten Werte bringt die Tab. 9.

Tab. 9 Schwellenkonzentrationen für Geruch und Reizsymptome bei Chlor, Schwefeldioxyd, Ozon und nitrosen Gasen.

Gas-art	Geruchs-schwelle (ppm)	Reizerscheinungen in Rachen, Nase u. an Augen, Aufenthalt "unangenehm"				
		gleichbleibende Konzentration		ansteigende Konzentration		
		ppm	= Vielfaches der Geruchs-schwelle	ppm	= Vielfaches der Geruchs-schwelle	Reizkonzentration erreicht in min
Chlor	0,05-0,1	0,2-1,0	2-20	0,4-1,0	4-20	40-70
Schwefeldioxyd	0,5-1,0	2,0-2,5	2-5	4,0-4,5	4-9	32-35
Ozon	<0,02	0,1-0,5	5- >25	0,5-1,0	>25	51-85
Nitrose Gase	0,1-0,5	20-30 x)	40-300	>27	>50-250	50-60

x) übernommen von LÜTGE

Danach ist der Abstand zwischen Geruchsschwelle und niederster Reizkonzentration für Schwefeldioxyd sehr klein, nimmt über Chlor und Ozon beträchtlich zu und erreicht bei Nitrose zwei bis drei Größenordnungen. Bei ansteigender Konzentration wird die Reizschwelle bei Schwefeldioxyd geringgradig, bei Chlor und Ozon praktisch nicht erhöht, bei Nitrose wird bis zu Konzentrationen, die im Tierversuch bei langer Einatmung schon geringes Lungenödem erzeugen können (HAHN 1959), unterschritten. Das bedeutet für die Praxis, daß die Warnwirkung bei Chlor und Schwefeldioxyd groß ist, für Nitrose aber sehr gering, ebenso aber auch für Ozon, denn hier liegen Reizkonzentration (0,5 ppm) und schädliche Konzentration (2 ppm nach dem Selbstversuch von GRISWOLD) dicht beieinander.

Diese vergleichenden Betrachtungen zeigen, daß der Wirkungscharakter unserer vier Gase sehr unterschiedlich ist und daß Rückschlüsse weder qualitativer noch quantitativer Art von einer Gasart auf eine andere zulässig sind. MIK-Werte müssen demnach für Dauereinwirkung und Kurzzeiteinwirkung für jedes Gas experimentell erarbeitet werden.

Als wesentlichstes Ergebnis der vorgelegten Arbeit sehen wir aber die Herausarbeitung der Sonderstellung an, die nitrose Gase infolge der starken und raschen Gewöhnung nicht nur an den Geruch, sondern vor allem an Reizsymptome einnehmen. Unsere Untersuchungen haben eine Erklärung dafür erbracht, daß von Gewöhnten in gewerblichen Betrieben relativ hohe Konzentrationen wie 10 - 20 ppm (PATTY 1949), oder gar 30 - 35 ppm (VIGLIANI u. ZURLO 1955), ohne Gesundheitsstörungen vertragen werden. Eine außerordentlich starke Toleranzsteigerung ist im Tierversuch auch durch Nitrosedosen zu erreichen, die starke und tödliche Lungenödeme erzeugen (HAHN 1959). Ähnliche Steigerungen der Toleranz kennt man von der Pharmakotherapie mit Nitriten und vom gewerblichen Umgang mit Nitroglyzerin und Nitroglycol her; es ist möglich, daß diese Schnellgewöhnung, die bekanntlich schon nach Tagen verloren geht, nicht nur dem Nitrition, sondern allgemein der Molekülkonfiguration $R - NO_2$ zukommt. Diese interessanten Parallelen weisen vielleicht auf einen gemeinsamen Wirkungsmechanismus.

Das Ziel dieser Arbeit war, die Grundlagen für die Aufstellung von MIK-Werten zu erarbeiten. Für die Dauereinwirkung wären Konzentrationen erstrebenswert, die keine oder nur kurzzeitige, geringe Geruchswahrnehmung bewirken, für Kurzzeiteinwirkung sollte man unterhalb der Reizgrenze bleiben; über das Maß des hierbei Zumutbaren werden sich wahrscheinlich die Meinungen immer teilen. Für unsere Versuchspersonen würden wir jedenfalls folgende Werte vorschlagen:

	Maximale Immissions-Konzentrationen		
	für Dauereinwirkung	für kürzere Zeiten	MAK
Chlor	0,1 ppm	0,3 ppm / 2 Std 0,5 ppm / 1/2 Std	1 ppm
Schwefeldioxyd	0,3 ppm	0,5 ppm / 2 Std 1,0 ppm / 1/2 Std	5 ppm
Ozon	0,01 ppm	0,1 ppm / 1 Std	0,1 ppm
Nitrose Gase	0,5 ppm	2 ppm / 2 Std	5 ppm

Zum Vergleich sind die derzeitig in der Bundesrepublik gültigen MAK-Werte aufgeführt, die naturgemäß höher liegen.

Für Nitrose ist unser MIK für Dauereinwirkung oberhalb der Geruchsschwelle angesetzt. Dies scheint berechtigt, da der Geruch selbst in hohen Konzentrationen nicht unangenehm ist und rasch verschwindet. Wollte man nur die Geruchsqualität zum Anhalt nehmen, so könnte er leicht noch höher veranschlagt werden. Wie wir aber im Versuchsteil schon näher erläuterten, kehrt das nach fortdauernder Einatmung verlorengegangene Geruchsvermögen rasch wieder, wenn Normalluft eingeatmet wird; eine gleichbleibende Nitrosekonzentration wird daher weniger auffallen als häufig und rasch auf- und abschwelLENde Immissionen, die ja in der Praxis zu erwarten sind. Stellt man ferner in Rechnung, daß bei 1 ppm Nitrose schon geringe Reizsymptome auftreten können, wenn die Luftfeuchte sehr hoch ist, so ist eine Maximalkonzentration von 0,5 ppm für Dauereinwirkung wohl berechtigt.

Unter Nitrose versteht man ein Gasgemisch wechselnder Zusammensetzung. Bei hohen Konzentrationen in der Luft stellen NO_2 und sein Dimeres N_2O_4 den Hauptanteil, da Stickstoffmonoxyd (NO) rasch zu höheren Wertigkeiten aufoxydiert wird, wenn es in genügend hohen Anteilen in die Reaktion eintritt. Wird die NO-Konzentration klein, so fällt die Oxydationsgeschwindigkeit stark ab. Nach Untersuchungen von ELKINS (1946) sowie WADE, ELKINS u. RUOTOLO (1950) soll die Halbwertszeit in Luft bei einer NO-Ausgangskonzentration von 50 ppm bei 70 min liegen. Dies würde bedeuten, daß in den Fällen

der Praxis, da NO ausgestoßen wird, die Nitrose in den zur Diskussion stehenden Immissionskonzentrationen vorwiegend als Monoxyd einwirken kann. NO besitzt nach P'FLESSER's (1936) Studien aber keine Reizwirkungen und erzeugt selbst in höchsten Konzentrationen kein Lungenödem. Die derzeit gebräuchlichsten diazometrischen Bestimmungsmethoden für Nitrose erfassen nur NO_2 bzw. N_2O_4 . Bei unserer Kolbenmethode würde jedoch auch NO als NO_2 erfaßt, da es bei dem viertelstündigen Schütteln der Reagenzlösung voll aufoxydiert werden kann. Es ergibt sich nun die Frage, in welcher Form Nitrose in unseren Experimenten zur Einwirkung kam. Wir haben NO zunächst in relativ hoher Konzentration (2 - 10 %) mit Sauerstoff reagieren lassen und erst dann stufenweise mit Luft verdünnt. Bei 0,08 Vol/ % (800 ppm) soll die Halbwertszeit für NO in Luft aber nur noch 7 min betragen (Dräger-Mitteilungen 1959), die Stickoxyde dürften also bei unseren Versuchen ganz vorwiegend als NO_2 bzw. N_2O_4 in die Versuchskabine eingeströmt sein.

Theoretisch besteht nun die Möglichkeit, daß NO_2 bzw. N_2O_4 in sehr kleinen Konzentrationen in Luft entsprechend dem Massenwirkungsgesetz zum Teil wieder zu NO und O_2 zerfallen. Die Reaktionskinetik ist von dieser Seite aus, soweit wir bei der Literaturdurchsicht feststellen konnten, noch nicht studiert worden. Als Bestimmungsmethoden für NO neben NO_2 und N_2O_4 sind z. Zt. nur Differenzverfahren mit Kieselgurabsorption beschrieben worden (ELKINS 1946; Dräger Mitteilungen 1959). Sollte in Nitrosebereichen von 0,5 - 5 ppm (als NO_2 bestimmt) die Zerfallsgeschwindigkeit von NO_2 bzw. N_2O_4 hoch sein, so wären unsere Bestimmungen und Angaben mit einem Fehler behaftet. Bei einem 22-fachen Luftwechsel in unserer Versuchskabine betrug die mittlere Verweildauer von Nitrose aber nur 2,7 min, der mögliche Fehler dürfte daher nur gering gewesen sein. Unsere Grenzwerte gelten daher mit hoher Wahrscheinlichkeit für NO_2 bzw. N_2O_4 . Immerhin besteht die Möglichkeit, daß nach Erforschung der Zusammenhänge die MIK-Werte für Nitrose heraufgesetzt werden können, wenn sich nämlich herausstellen sollte, daß in der Praxis überwiegend NO einwirkt, das mit der Diazometrie als NO_2 erfaßt wird.

Störungen der Gesundheit durch die von uns vorgeschlagenen MIK-Werte können nach dem derzeitigen Stand des Wissens als ausgeschlossen gelten; in diesem Zusammenhang sei auf die zahlreichen, eingangs der Arbeit aufgeführten arbeitsmedizinischen Untersuchungen verwiesen. Für Nitrose Gase ist lediglich noch zu erörtern, ob geringe Konzentrationen bei Dauereinwirkung den normalen Methämoglobinspiegel erhöhen können, denn McCORD u. Mitarb. (1941) berichteten über Met-Hb-Spiegel von etwa 3 % bei Schweißern, die Konzentrationen bis zu 13 ppm einatmeten. Erhöhungen des Methämoglobinanteils im Blutfarbstoff sollten nicht auftreten, unbeschadet der Tatsache, daß toxische Symptome erst dann beobachtet werden, wenn mehr als 20 % des Gesamthämoglobins aufoxydiert sind. LÜTGE hat systematisch die Schwellenkonzentrationen für Erhöhungen des Met-Hb-Spiegels bei Menschen und an Hunden ermittelt. 2stündige Einatmung von 20 ppm NO_2 erhöht danach den Anteil am Gesamtfarbstoff bei Menschen um rund 1 % Met-Hb, bei Hunden treten erst ab 20 ppm, 6 Std lang eingeatmet, meßbare Steigerungen ein. Obwohl Säuglinge im ersten Trimenon leichter Methämoglobin bilden als spätere Lebensalter (KÜNZER u. Mitarb. 1951, 1953; BETKE 1953; MELCOP 1954), scheint eine Beeinträchtigung durch so geringe Nitrosekonzentrationen, wie sie für die MIK vorgesehen sind, auch für das Kleinstkindalter ausgeschlossen.

Zusammenfassung

Die Zunahme der Großstädte an Zahl und Größe sowie die Ansammlung von Industrie in gewissen Zentren führt zur Anreicherung von unerwünschten Stoffen in der Luft, unter denen Reizgase eine wichtige Rolle spielen. In Deutschland sind seit einigen Jahren Bestrebungen im Gange, die Luftverunreinigung auf ein vertretbares Maß zu reduzieren. Als Anhalt für die Aufstellung sog. MIK-Werte (Maximale Immisions-Konzentrationen) können die Schwellenkonzentrationen für Geruch und Reizsymptome gelten. Eine Sichtung des Schrifttums über die Wirkungen geringer Konzentrationen von Chlor, Schwefeldioxyd, Ozon und nitrosen Gasen auf den Menschen, mit der die vorliegende Arbeit eingeleitet wird, zeigt erhebliche Widersprüche auf. In dieser Untersuchung wurden daher die Geruchsschwellen der vier Gase und die Symptome bei der Einwirkung verschiedener Konzentrationen auf den Menschen studiert.

Dazu exponierten wir Versuchspersonen in einem 8 m^3 -Kubus in analytisch fortlaufend kontrollierten, strömenden Reizgaskonzentrationen, die geeignet abgestuft waren, jeweils 30 min und werteten die schriftlich niedergelegten Angaben systematisch aus. Für jede Gasart wurde die Grenze der Belästigung bestimmt, indem die Konzentration von Null fortlaufend gesteigert wurde. Ferner prüften wir den Einfluß steigender Luftfeuchte bei gleichbleibender Gaskonzentration auf die Wahrnehmungen.

Die Geruchsschwelle für Chlor liegt bei 0,05 ppm, bei der zehn- bis zwanzigfachen Konzentration, die als lästig empfunden wird, treten Reizerscheinungen an Nase, Rachen und Augenbindehäuten auf. Eine geringe Geruchsgewöhnung tritt bei niedrigen Konzentrationen auf, Reizsymptome verstärken sich aber bei Dauereinwirkung. Hohe Luftfeuchte hat keinen Einfluß auf die Stärke von Geruch und Reizsymptomen.

Schwefeldioxyd wird vereinzelt bei 0,5, von allen bei etwa 2 ppm gerochen oder geschmeckt, 2 - 3 ppm sind bei halbstündiger Einatmung unangenehm, 5 ppm durch Hustenreiz lästig. Der Geruch geht langsam in zunehmenden Geschmack über. Starker Feuchtegehalt der Luft ist ohne Einfluß.

Für Ozon liegt die Geruchsschwelle unterhalb der niedersten, hier geprüften Konzentration von 0,02 ppm. Der Geruch schwindet bei Gehalten bis zu 0,5 ppm innerhalb 30 min, doch ruft diese Konzentration schon leichte Reizsymptome an Nase und Rachen hervor. 1 ppm ist noch erträglich für kurze Einwirkung, aber schon sehr lästig. Erhöhung der Luftfeuchte läßt Geruch und Reizerscheinungen unbeeinflußt.

Nitrose Gase werden ab 0,1 ppm (als NO_2 bestimmt) gerochen, aber selbst hohe Konzentrationen bis zu 20 ppm werden nach wenigen Minuten nicht mehr wahrgenommen. Bei Wechsel an Normalluft kehrt das Riechvermögen rasch zurück. Mit der Zahl der Expositionen schwächen sich die Reizsymptome ab, bei Einwirkung steigender Konzentrationen (innerhalb 54 min von Null auf 27 ppm) werden weder Geruch noch Reize verspürt. Erhöhung der Luftfeuchte von 60 auf 80 % rel. Feuchte verstärkt die Reizsymptome, ein bereits abgeklungener Geruch kehrt dann wieder.

Eine vergleichende Betrachtung der Wirkungen der vier Gase, die in der Diskussion zahlenmäßig untermauert wird, führt zu dem Schluß, daß jede Gasart nur nach ihrem besonderen Wirkungscharakter beurteilt werden darf und daß Dosis-Wirkungsbeziehungen nicht von einer Gasart auf eine andere übertragen werden können. Nitrose Gase nehmen eine Ausnahmestellung ein, da eine außerordentlich starke Gewöhnung an Geruch und Reizsymptome auftritt, dementsprechend ist die Warnwirkung vergleichsweise sehr gering. Die Untersuchungen liefern eine Erklärung für widersprüchliche Auffassungen im Schrifttum über die Giftigkeit nitroser Gase, insbesondere werden Berichte über fehlende Krankheitssymptome bei jahrelanger Einwirkung von 30 - 35 ppm Nitrose am Arbeitsplatz verständlich.

Unter Berücksichtigung der Grenzwerte für Geruch und Reizerscheinungen werden folgende MIK-Werte vorgeschlagen:

- Chlor: für Dauereinwirkung 0,1 ppm, für 2 Std 0,3 ppm, für 1/2 Std 0,5 ppm.
- Schwefeldioxyd: für Dauereinwirkung 0,3 ppm, für 2 Std 0,5 ppm, für 1/2 Std 1 ppm.
- Ozon: für Dauereinwirkung 0,01 ppm, für 1 Std 0,1 ppm.
- Nitrose Gase: für Dauereinwirkung 0,5 ppm, für 2 Std 2 ppm.

Bei der Beurteilung der Werte für nitrose Gase besteht noch eine Unsicherheit, da nicht bekannt ist, in welchen Anteilen bei Konzentrationen von 0,5 - 5 ppm Stickstoffmonoxyd oder Stickstoffdioxid bzw. Distickstofftetroxyd vorliegen. Bei unseren Versuchen hat sehr wahrscheinlich vorwiegend Dioxid bzw. Tetroxyd eingewirkt.

Literaturverzeichnis

- AMDUR, M.O., W.W. MELVIN
and Ph. DRINKER: Lancet 2, 758 (1953)
- ANDERSON, A.: Brit. J. industr. Med. 7, 82 (1950)
- BAETJER, A.M.: Arch. industr. Hyg. 2, 400 (1950)
- BETKE, K.: Naturwissensch. 40, 60 (1953). - Vortrag
Freiburger Med. Ges. 16.12.1952
- BYERS, D.H. and
B. E. SALTZMAN: Amer. industr. Hyg. Ass. J. 19, 251 (1958)
- BISHOP, R.W. and G.I. NEBEL: Arch. industr. Hlth. 17, 511 (1958)
- CHALLENGER, P.J.R., D.E. HICKISH
and J. BEDFORD: Brit. J. industr. Med. 15, 276 (1958)
- COLLEN, M.F., G.L. DYBDAHL
and G. F. O'BRIEN: J. industr. Hyg. 26, 1 (1944)
- DADLEZ, J.: Compt. rend. l' Acad. des Sci. 185, 420 (1927)
zit. n. LA TOWSKY et al.
- Dräger-Mitteilungen: Mitteilungen zum Dräger-Gasspürgerät,
22. Folge, März 1959
- ELKINS, H.B.: J. industr. Hyg. 28, 37 (1946)
- ELKINS, H.B.: The Chemistry of Industrial Toxicology,
John Wiley & Sons, Inc. New York, S. 249,
252, 254 (1959)
- FAIRHALL, L.T.: Industrial Toxicology, The Williams &
Wilkins Company, Baltimore, S. 51, 117,
122, 161 (1949)
- FLURY, F. u. W. WIRTH: Arch. Gewerbepath. Gewerbephyg. 5, 1 (1934)
- FLURY, F. u. F. ZERNIK: Schädliche Gase, Springer-Verlag, Berlin
S. 115, 117, 139, 158 (1931)
- GAGE, J.C.: J. sci. Instrum. 29, 409 (1952)
- GRAY, E. Le B., S. B. GOLDBERG
and F. M. PATTON: Arch. industr. Hyg. 10, 423 (1954)

- GRAY, E. Le B., J.K. Mac NAMEE and S. B. GOLDBERG: Arch. industr. Hyg. 6, 20 (1952)
- GRAYSON, R. R.: Ann. Int. Med. 45, 393 (1956),
zit. n. J. Amer. Med. Ass. 162, 1263 (1956)
- GREENWALD, I.: Arch. industr. Hyg. 10, 455, (1954)
- GRISWOLD, S. S.,
L. A. CHAMBERS and H. L. MOTLEY: Arch. industr. Hlth. 15, 108 (1957)
- HAAGEN-SMIT, A. J.: Industr. Engin. Chem. 44, 1342 (1952)
zit. n. STOKINGER
- HAGGARD, H. W.: J. industr. Hyg. 5, 390 (1923)
- HAHN, E.: Med. Inaug. Dissert. Würzburg (in Vorbereit.)
- HASEGAWA: zit. n. LEHMANN u. HASEGAWA
- HENDERSON, Y. and
H. W. HAGGARD: Noxious Gases, Reinhold Publishing Corporation, New York, S. 130 - 137 (1943)
- HERBST, H.: Kolloidchem. Beih. 23, 313 (1926)
zit. n. SMOLCZYK
- HILL, L. H. and M. FLACK: Proc. Roy. Soc. London 84, 404 (1912)
zit. n. STOKINGER
- HOLMES, J. A., E. C. FRANKLIN
and R. A. GOULD: Report of the Selby Smelter Commission,
Bulletin 98, U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines, (1915)
zit. n. GREENWALD
- JOHNSTONE, R. T.: Occupational Diseases, Philadelphia (1942)
zit. n. PATTY
- JÜTTNER, A.: Med. Inaug. Dissert. Würzburg (1958)
- KEHOE, R. A., W. F. MACHLE,
K. KITZMILLER and T. J. Le BLANC: J. industr. Hyg. 14, 159 (1932)
- KLEINFELD, M., C. GIEL and
I. R. TABERSHAW: Arch. industr. Hlth. 15, 27 (1957)
- KÜNZER, W. u. W. SAVELSBERG: Klin. Wschr. 1951, 648
- KÜNZER, W., E. AMBS u.
D. SCHNEIDER: Klin. Wschr. 1953, 617

- KÜNZER, W. u. D. SCHNEIDER: Acta haematol. 9, 346 (1953)
- LA TOWSKY, L. W., E. L. MAC
QUIDDY and J. P. TOLLMANN: J. industr. Hyg. 23, 129 (1941)
- LAUX, W.: Med. Inaug. Dissert. Würzburg (in Vorbereit.)
- LAWTHER, P. J.: Lancet 2, 745 (1955)
zit. n. Ber. ges. Physiol. 183, 339 (1956)
- LEAFLET Nr. 10: Dept. Sci. & Industr. Research. H. M. Stationery Office, London 1939
zit. n. J. industr. Hyg. 22, Abstr., 20;
150 (1940)
- LEHMANN, K. B.: Arch. Hyg. 7, 280 (1887)
- LEHMANN, K. B.: Arch. Hyg. 18, 180 (1893)
zit. n. GREENWALD
- LEHMANN, K. B. u. HASEGAWA: Arch. Hyg. 77, 323, (1912 - 13)
zit. n. McCORD, HARROLD and MEEK
- LOWRY, T. and L. M. SCHUMAN: J. Amer. Med. Ass. 162, 153 (1956)
- LÜTGE, W.: Zahnmed. Inaug. Dissert. Würzburg (in Vorbereitung)
- MAGILL, P. L., F. R. HOLDEN
and C. ACKLEY: Air Pollution Handbook, McGraw-Hill Book Company, New York, Toronto, London S. 2 - 47 (1956)
- MAGILL, P. L., D. H. HUTCHISON
and J. M. STORMES: Proc. 2d Nat. Air Pollution Symposium
pp 71 - 83, Stanford Research Institute, Los Angeles, Calif., (1952)
zit. n. MAGILL, HOLDEN u. ACKLEY
- MATT, L.: Med. Inaug. Dissert. Würzburg (1889)
- McCORD, C. P., G. C. HARROLD
and S. F. MEEK: J. industr. Hyg. 23, 200 (1941)
- McCORD, C. P. and
W. M. WITHERIDGE: Odors, Physiology and Control P. 53,
McGraw-Hill Book Co., Inc. New York (1949)
zit. n. Hygienic Guide Series (Dec. 1955)
- MELCOP, H. L.: Med. Inaug. Dissert. Freiburg i. Br. (1954)

- NADER, J.S.: Amer.industr.Hyg.Ass.J. 19, 1 (1958)
- NEUMANN, W. u. K.BEYER: Naunyn-Schmiedeberg's Arch.exp.Path. Pharmak. 208, 47 (1949)
- NEUMANN, W., K.BEYER u. R.GREYSINGER: Naturforsch.u.Med. in Deutschl. (1939-46), 63, Pharmakologie u. Toxikologie, Teil III, S.171. Wiesbaden, Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung (1948)
- PATTY, F.A.: Industrial Hygiene and Toxicology. -Inter-science Publishers, Inc. New York, Band 2, S.545, 583, 603, 609 (1949)
- PFLESSER, G.: Med.Inaug.Dissert. Würzburg (1936)
- REGENER, E., H.K.PAETZOLD u. G.PFOTZER: Naturwissenschaften 37, 559 (1950)
- RIMARSKI, W. u. M.KONSCHAK: Autogene Metallbearb. (1940) H 3/4
- SALTZMAN, B.E.: Analyt. Chem. 26, 1949 (1954)
- SMOLCZYK, E. u. H.COBLER: Die Gasmasken, 2, 27 (1930)
- SOUČEK, B.: Prac.Lek. 3, 89 (1951)
zit.n. Arch.Industr.Hyg. 4, 603 (1951)
- STEINBART, H.: Therap. woche 7, 122 (1956-57)
- STOKINGER, H.E.: Arch.industr.Hyg. 9, 366 (1954)
- TACHIROW, M.T.: Hyg. u. Sanitätswes. (russ) 22, 13 (1957)
zit.n. Chem. Zentralbl. 1957, 8613
- THOMAS, M.D., J.O.IVIE, J.N.ABERSOLD and R.H.HENDRICKS: Industr. Eng. Chem., Anal. Ed, 15, 287 (1943)
zit.n. Chem. Abstr. 37, 2963 (1943)
- THORP, C.E.: J. Am. Chem. Soc. 19, 1102 (1941)
zit.n. STOKINGER
- THORP, C.E.: Industr. Med. 19, 49 (1950)
zit.n. Brit. J. industr. Med. 7, 207 (1950)
- URONE, P.F. and W.E.BOGGS: Analyt. Chem. 23, 1517 (1951)

- VIGDORTSCHIK, N. A. ,
E. C. ANDREEVA, I. Z. MATUSSE-
VITSCH, M. M. NIKULINA, L. M.
FRUMINA and V. A. STRITER:
J. industr. Hyg. 19, 469 (1937)
- VIGLIANI, E. C. u. N. ZURLO:
Arch. Gewerbepath. Gewerbehyg. 13, 528
(1955)
- WADE, H. A. , H. B. ELKINS
and B. P. RUOTOLO:
Arch. industr. Hyg. 1, 81 (1950)
- WEHRLI, F. :
zit. n. STEINBART
- WILSKA, S. :
Acta Chem. Scand. 5, 1359 (1951)
- WITHERIDGE, W. N. and
C. P. YAGLOU:
Heating, Piping and Air Conditioning, 11,
648 (1939)
zit. n. J. industr. Hyg. 22, (abstr.), 25, (1940)
- ZHITKOVA, A. S. and
S. J. KAPLUN:
Some Methode for the Detection and Estima-
tion of Poisonous Gases and Vapors in the
Air. J. B. Ficklen, Hartford, Conn., 66 (1936)
zit. n. LA TOWSKY et al.

Herrn Privatdozenten Dr. D. Henschler danke ich herzlich für die Überlassung des Themas und für die unermüdliche Hilfsbereitschaft bei der Durchführung der Arbeit.

Herrn Professor Dr. Dr. W. Neumann sage ich ergebensten Dank für die am Pharmakologischen Institut gebotene Arbeitsmöglichkeit, sowie für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Lebenslauf

Am 7.7.1934 wurde ich als Sohn des Zahnarztes Dr. Karl Beck und seiner Ehefrau Maria, geb. Wördehoff, in Würzburg geboren.

Vom September 1941 bis zum Zusammenbruch 1945 besuchte ich die Volksschule in Höchberg. Im Mai 1946 kam ich an das humanistische Gymnasium in Metten bei Deggendorf (Ndb.), wo ich im Juli 1953 die Reifeprüfung ablegte.

Das Studium der Zahnheilkunde begann ich im WS 1953/54 an der Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg und unterzog mich im Sommer 1955 der zahnärztlichen Vorprüfung. Mit dem Staatsexamen beendete ich am 20. Oktober 1958 mein Studium an der Universität.

Noch im Oktober 1958 begann ich mit der wissenschaftlichen Vorarbeit zu dieser Dissertation; nebenbei war ich als Assistent bei meinem Vater tätig.

Ich versichere ehrenwörtlich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und außer der angegebenen Literatur keine weiteren Hilfsquellen benutzt habe.

Ich versichere ehrenwörtlich, daß ich bisher von keiner anderen Seite ein Dissertationsthema zur endgültigen Bearbeitung erhalten habe.

Hermann Beck

OFFSETDRUCK
H. GEORG JÄGER
Würzburg